

**SYNTHESEN UND UMSETZUNGEN
VON POLYCYCLOBUTANSYSTEMEN
AM BEISPIEL VON BI-, TRI- UND TETRACYCLOOCTANEN**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von
DIRK LAMM
aus Hagen

Bochum 1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Synthesen und Umsetzungen von Polycyclobutansystemen
am Beispiel von Bi-, Tri- und Tetracyclooctanen

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität-Bochum

von

D I R K L A M M
aus Hagen

Bochum 1988

Berichterstatter:

Mitberichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. W. Kirmse

Prof. Dr. W. R. Roth

28. April 1988

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden in der Zeit von März 1985 bis Oktober 1987 unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse

am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich herzlich für die Unterstützung und wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Handwritten title or section header.

1	Einleitung	1
2	Erster Teil	2
3	Zweiter Teil	3
4	Dritter Teil	4
5	Vierter Teil	5
6	Fünfter Teil	6
7	Sechster Teil	7
8	Siebter Teil	8
9	Achter Teil	9
10	Neunter Teil	10
11	Zehnter Teil	11
12	Elfter Teil	12
13	Zwölfter Teil	13
14	Dreizehnter Teil	14
15	Vierzehnter Teil	15
16	Fünfzehnter Teil	16
17	Sechzehnter Teil	17
18	Sechzehnter Teil	18
19	Sechzehnter Teil	19
20	Sechzehnter Teil	20
21	Sechzehnter Teil	21
22	Sechzehnter Teil	22
23	Sechzehnter Teil	23
24	Sechzehnter Teil	24
25	Sechzehnter Teil	25
26	Sechzehnter Teil	26
27	Sechzehnter Teil	27
28	Sechzehnter Teil	28
29	Sechzehnter Teil	29
30	Sechzehnter Teil	30
31	Sechzehnter Teil	31
32	Sechzehnter Teil	32
33	Sechzehnter Teil	33
34	Sechzehnter Teil	34
35	Sechzehnter Teil	35
36	Sechzehnter Teil	36
37	Sechzehnter Teil	37
38	Sechzehnter Teil	38
39	Sechzehnter Teil	39
40	Sechzehnter Teil	40
41	Sechzehnter Teil	41
42	Sechzehnter Teil	42
43	Sechzehnter Teil	43
44	Sechzehnter Teil	44
45	Sechzehnter Teil	45
46	Sechzehnter Teil	46
47	Sechzehnter Teil	47
48	Sechzehnter Teil	48
49	Sechzehnter Teil	49
50	Sechzehnter Teil	50

für meine Eltern
und Annette

ALLGEMEINER TEIL	Seite
1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	9
3. Synthesen und Reaktionen	10
3.1. Synthese des Bicyclo[3.1.1]heptan-2-ons 30	10
3.1.1. Weg A	10
3.1.2. Weg B	12
3.1.3. Diskussion	13
3.2. Darstellung von Tetracyclo[3.2.1.0 ^{2,7} .0 ^{3,6}]octan 51	14
3.2.1. Weg A	14
3.2.2. Weg B	18
3.2.3. Diskussion	21
3.3. Umsetzungen des Tetracyclo[3.2.1.0 ^{2,7} .0 ^{3,6}]octans 51	22
3.3.1. Hydrierung des Tetracyclus 51	22
3.3.2. Acidolyse des Tetracyclus 51	24
3.3.3. Diskussion	24
3.3.4. Synthese der Vergleichssubstanzen	26
3.3.4.1. Darstellung des Alkohols 84	26
3.3.4.2. Darstellung des endo-Alkohols 82	27
3.4. Umsetzungen der Tosylhydrazone 113 und 123	28
3.4.1. Photolyse des Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-2-on-tosylhydrazons 113	28
3.4.1.1. Diskussion	28
3.4.2. Pyrolyse des Natriumsalzes von 113	30
3.4.2.1. Diskussion	30
3.4.3. Photolyse des Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-7-on-tosylhydrazons 123	33
3.4.3.1. Diskussion	34
3.4.4. Pyrolyse des Natriumsalzes von 123	36
3.4.4.1. Diskussion	36

3.5.	Darstellung des Tetracyclo[3.3.0.0 ^{2,8} .0 ^{3,6}]octans 120	37
3.5.1.	Diskussion	38
3.6.	Umsetzungen des Tetracyclo[3.3.0.0 ^{2,8} .0 ^{3,6}]octans 120	40
3.6.1.	Hydrierung des Tetracyclus 120	40
3.6.2.	Diskussion	40
3.6.3.	Acidolyse des Tetracyclus 120	42
3.6.4.	Diskussion	42
3.7.	Darstellung des Tetracyclo[3.2.1.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]octans 121	44
3.7.1.	Diskussion	46
3.8.	Umsetzungen des Tetracyclus 121	47
3.8.1.	Hydrierung des Tetracyclus 121	47
3.8.2.	Diskussion	47
3.8.3.	Acidolyse von 121	49
3.8.4.	Diskussion	49
3.9.	Versuch der Darstellung von Tricyclo[3.1.1.1 ^{2,4}]octan 182	51
4.	Zusammenfassung	52

EXPERIMENTELLER TEIL

5.	Geräte und Betriebsbedingungen	58
6.	Versuchsbeschreibungen	62
6.1.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.1.	62
6.1.1.	Bicyclo[3.1.1]heptan-2-on 30	62
6.1.1.1.	4-Hydroxy-cyclohexan-carbonsäure-(1)-ethylester 24	62
6.1.1.2.	1-Ethoxycarbonyl-cyclohexanon-(4) 25	63
6.1.1.3.	1-Ethoxycarbonyl-cyclohexanon-(4)-ethylenketal 26	63
6.1.1.4.	1-Hydroxymethyl-cyclohexanon-(4)-ethylenketal 27	64
6.1.1.5.	1-p-Toluolsulfonyloxymethyl-cyclohexanon-(4)-ethylenketal 28	65
6.1.1.6.	1-p-Toluolsulfonyloxymethyl-cyclohexanon-(4) 29	66
6.1.1.7.	Bicyclo[3.1.1]heptan-2-on 30	66

6.1.1.1'.	1,5-Hexadien-3-ol 36	68
6.1.1.2'.	1,5-Hexadien-3-on 37	68
6.1.1.3'.	Bicyclo[2.1.1]hexan-2-on 38	69
6.1.1.4'.	2-Cyano-bicyclo[2.1.1]hexan-2-trimethylsilylether 41	70
6.1.1.5'.	2-Aminomethyl-bicyclo[2.1.1]hexan-2-ol 42	71
6.1.1.6'.	Bicyclo[3.1.1]heptan-2-on 30	71
6.2.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.2	73
6.2.1.	Tetracyclo[3.2.1.0 ^{2,7} .0 ^{3,6}]octan 51	73
6.2.1.1.	Bicyclo[3.1.1]heptan-2-on-tosylhydrazon 44	73
6.2.1.2.	Bicyclo[3.1.1]heptan 45	73
6.2.1.3.	Bicyclo[3.1.1]hept-2-en 48	74
6.2.1.4.	3,3-Dibrom-tricyclo[4.1.1.0 ^{2,4}]octan 50	77
6.2.1.5.	Tetracyclo[3.2.1.0 ^{2,7} .0 ^{3,6}]octan 51	79
6.2.1.1'.	3,4-Dichloro-bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien 68a/68b	85
6.2.1.2'.	Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien 75	88
6.2.1.3'.	Tetracyclo[3.2.1.0 ^{2,7} .0 ^{3,6}]octan 51	88
6.3.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.3	91
6.3.1.	Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan 78	91
6.3.2.	Acidolyse von Tetracyclo[3.2.1.0 ^{2,7} .0 ^{3,6}]octan 51	91
6.4.	Vergleichssubstanzen zu 3.3	94
6.4.1.	Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-7-ol 84	94
6.4.1.1.	5-Chloro-5-cyano-bicyclo[2.2.1]hept-2-en 101	94
6.4.1.2.	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on 102	94
6.4.1.3.	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on-ethylenketal 103	95
6.4.1.4.	3,4-Dichloro-bicyclo[3.2.1]oct-2-en-6-on-ethylenketal 104 und 2,3-Dichloro-bicyclo[3.2.1]oct-3-en-6-on- ethylenketal 105	96
6.4.1.5.	3-Chloro-bicyclo[3.2.1]oct-2-en-6-on-ethylenketal 106 und 3-Chloro-bicyclo[3.2.1]oct-3-en-6-on-ethylen- ketal 106'	97
6.4.1.6.	Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-6-on-ethylenketal 107 und Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-6-on-ethylenketal 107'	97
6.4.1.7.	exo-Bicyclo[3.2.1]octan-3-ol-6-on-ethylenketal 108	99
6.4.1.8.	exo-Bicyclo[3.2.1]octan-3-ol-6-on 109	99
6.4.1.9.	exo-Bicyclo[3.2.1]octan-6-on-3-yl-tosylat 110	100
6.4.1.10.	Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-7-on 111	101
6.4.1.11.	Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-7-ol 84	101

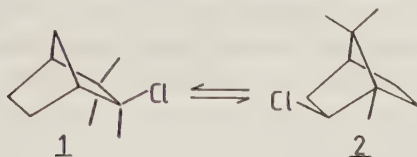


6.4.2.	endo-Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-2-ol	82	102
6.4.2.1.	Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-2-on	112	102
6.4.2.2.	exo- und endo-Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-2-ol	83/82	103
6.5.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.4		105
6.5.1.	Photolyse des Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-2-on-tosylhydrazons	113	105
6.5.1.1.	Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-2-on-tosylhydrazon	113	105
6.5.1.2.	Analytische Photolyse des Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-2-on-tosylhydrazons	113	105
6.5.2.	Zersetzung des Natriumsalzes von Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-2-on-tosylhydrazon	113	106
6.5.2.1.	Darstellung des Natriumsalzes von Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-2-on-tosylhydrazon	113	106
6.5.2.2.	Pyrolyse des Natriumsalzes	117	106
6.6.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.4		107
6.6.1.	Photolyse des Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-7-on-tosylhydrazons	123	107
6.6.1.1.	Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-7-on-tosylhydrazon	123	107
6.6.1.2.	Analytische Photolyse des Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-tosylhydrazons	123	107
6.6.2.	Zersetzung des Natriumsalzes von Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-7-on-tosylhydrazon	123	108
6.6.2.1.	Darstellung des Natriumsalzes von Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-7-on-tosylhydrazon	123	108
6.6.2.2.	Pyrolyse des Natriumsalzes	130	108
6.7.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.5		110
6.7.1.	Tetracyclo[3.3.0.0 ^{2,8} .0 ^{3,6}]octan	120	110
6.8.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.6		112
6.8.1.	Tricyclo[3.3.0.0 ^{2,7}]octan	145	112
6.8.2.	Acidolyse von Tetracyclo[3.3.0.0 ^{2,8} .0 ^{3,6}]octan	120	112
6.9.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.7		114
6.9.1.	Tetracyclo[3.2.1.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]octan	121	114
6.9.1.1.	cis,cis-3,4-Epoxy-cyclooct-1-en	153	114
6.9.1.2.	endo-2-cis-Bicyclo[3.3.0]oct-7-enol	154	115

6.9.1.3.	endo-2-cis-Bicyclo[3.3.0]oct-7-enyl-acetat	159	116
6.9.1.4.	cis-2,7-Bicyclo[3.3.0]octadien	160	117
6.9.1.5.	Tetracyclo[3.2.1.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]octan	121	118
6.10.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.8		119
6.10.1.	Tricyclo[3.3.0.0 ^{3,7}]octan	164	119
6.10.2.	Acidolyse von Tetracyclo[3.2.1.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]octan	121	119
6.11.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.9		121
6.11.1.	Versuche zur Synthese von Tricyclo[4.1.1.1 ^{2,4}]octan	182	121
6.11.1.1.	2,2-Bis(bromomethyl)-1,3-propandiol	172	121
6.11.1.2.	2-Phenyl-5,5-dibromomethyl-1,3-dioxacyclohexan	173	122
6.11.1.3.	7-Phenyl-6,8-dioxaspiro[3,5]nonan-2,2-dicarbonsäure-diisooamylester	174	122
6.11.1.4.	7-Phenyl-6,8-dioxaspiro[3,5]nonan-2,2-dicarbonsäure	175	123
6.11.1.5.	1,1,3,3-Cyclobutan-tetracarbonsäure	176	124
6.11.1.6.	cis-1,3-Cyclobutan-dicarbonsäureanhydrid	177	125
6.11.1.7.	cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure-monomethylester	178	126
6.11.1.8.	cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure-dimethylester	179	126
6.11.1.9.	Versuch der Darstellung von cis-Bi-cyclobutan-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester	180 durch Kolbe-Elektrolyse	127
7.	Literaturverzeichnis		128

1. Einleitung

1922 machte Meerwein ¹⁾ bei seinen Untersuchungen über die Kinetik der Umlagerung von Camphenhydrochlorid **1** zu Isobornylchlorid **2** die wichtige Beobachtung, daß die Geschwindigkeit dieser Umlagerung ganz allgemein mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zunimmt.



Außerdem fand er, daß Metallchloride wie SbCl_5 , SnCl_4 , FeCl_3 , AlCl_3 und SbCl_3 (nicht aber BCl_3 oder SiCl_4), die die Ionisation von Triphenylmethylchlorid durch Bildung komplexer Anionen begünstigen, auch die Umlagerung von Camphenhydrochlorid **1** beträchtlich beschleunigen.

Meerwein zog daraus den Schluß, daß bei der Umwandlung von Camphenhydrochlorid **1** in Isobornylchlorid **2** in Wirklichkeit nicht das Chloratom wandert, sondern sich ein kationisches Zwischenprodukt umlagert. Damit war das moderne Konzept der Carbokationen geboren.

In England befaßten sich seit dem Ende der zwanziger Jahre Ingold, Hughes und ihre Mitarbeiter mit ausführlichen kinetischen Untersuchungen der - wie sie später genannt wurden - nucleophilen Substitutionen am gesättigten Kohlenstoffatom sowie mit polaren Eliminierungsreaktionen. ²⁾

Die wohlbekannten Arbeiten über die $\text{S}_{\text{N}}1$ und später die $\text{E}1$ -Reaktion bewiesen die Anwendbarkeit des Carbokation-Konzepts für diese Reaktionen.

In einer 1932 begonnenen Reihe dehnte Whitmore ³⁾ Meerweins Umlagerungstheorie auf viele andere Reaktionen der org. Chemie aus.

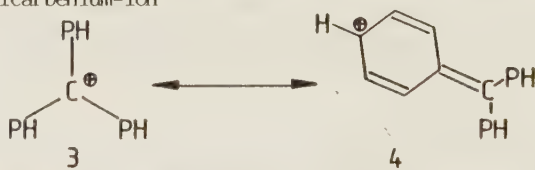
Die Carbokationen fanden also dank kinetischer und stereochemischer Beweise ihren Platz bei der Erklärung des Ablaufs von org. Reaktionen.

Führende Forscher wie Meerwein, Ingold, Hughes, Whitmore, Bartlett, Nenitzescu, Winstein, Olah und andere haben grundlegend zum Konzept der elektronenarmen kationischen Zwischenstufen beigetragen.

Sie machten dabei folgende Unterscheidungen:

- a) Dreibindige ("klassische") Carbenium-Ionen. Sie besitzen ein sp^2 -hybridisiertes elektronendefizientes Kohlenstoffatom (mit sechs Elektronen in der Valenzschale), das mit den drei unmittelbar gebundenen Atomen eine ebene Anordnung anstrebt, wenn es nicht durch sterische Einwirkungen oder ein starres Skelett daran gehindert wird. (Es sei darauf hingewiesen, daß auch bei sp -hybridisierten, linearen Acyl-Kationen und Vinyl-Kationen am Kohlenstoff beträchtlicher Elektronenmangel auftritt).

Das erste stabile, langlebige Carbenium-Ion, das beobachtet wurde, war das Triphenylcarbenium-Ion ⁴⁻⁶⁾



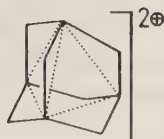
Wechselwirkungen von Nachbargruppen mit dem unbesetzten p-Orbital des Carbenium-Ionen-Zentrum können eine Ladungsdelokalisierung bewirken, die zur Stabilisierung des Ions beiträgt. Dies kann durch Atome mit einsamen Elektronenpaaren (n-Donatoren), C-H - und C-C - Hyperkonjugation, gebogene σ -Bindungen (z. B. in Cyclopropylcarbenium-Ionen) und π -Elektronensysteme (direkte konjugative oder allylische Stabilisierung) bewirkt werden.

- b) fünffach (oder vierfach) koordinierte ("nichtklassische") Carbonium-Ionen. Sie enthalten fünffach (oder vierfach) koordinierte Kohlenstoffatome, die durch drei Einfachbindungen und eine Zwei-Elektronen-Dreizentrenbindung verknüpft sind (letztere entweder zu zwei zusätzlich bindenden Atomen oder unter Beteiligung eines Kohlenstoffatoms, das bereits durch eine Einfachbindung mit demselben Kohlenstoff-Zentrum verbunden ist).

Als Beispiele hierzu seien das Norbornyl-Kation ⁷⁻¹³⁾ 5 und das mit einer Vier Zentren - Zwei Elektronenbindung (mit tetraedrischer Topologie) versehene 1,3-Dehydro-5,7-adamantandiyl-Dikation ¹⁴⁾ 6 genannt.

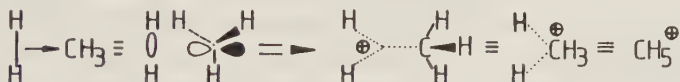


5



6

Das Kohlenstoffatom C-6 des Norbornyl-Kations 5 ist fünffach koordiniert. Es ist mit zwei Wasserstoffatomen und dem Kohlenstoffatom C-5 durch Zwei-Elektronen-Einfachbindungen verknüpft. Das verbleibende sp^3 -Orbital ist an einer Zwei-Elektronen-Drei-Zentrenbindung mit C-1 und C-2 beteiligt. Das fünffach koordinierte Carbonium-Ionenzentrum gleicht dem CH_5^+ und ist ein "nichtklassisches" Kation.



CH_5^+ kann dabei als ein σ -Komplex zwischen CH_3^+ und H_2 angesehen werden.¹⁵⁾

Ein weiteres interessantes Thema, das sich mit Carbo-Kationen befaßt, ist die Untersuchung des Protonierungsverhaltens von Cyclopropanen. Wird ein cyclisches System genügend gespannt, kann es dermaßen instabil werden, daß es den Charakter einer reaktiven Zwischenstufe annimmt. Die Spannungsenergie E_s ist definiert als Unterschied der Bildungswärme der gespannten und einer hypothetischen, ungespannten Verbindung (es handelt sich genau genommen um die Spannungsenthalpie). Cyclopropan ist zum Beispiel infolge der starken Abweichung des Bindungswinkels vom Tetraederwinkel (109°) auf 60° gespannt.

In Wirklichkeit sind die Orbital-Winkel im Cyclopropan größer als 60° , da der Kohlenstoff Orbitale benutzt, die mehr p-Charakter als sp^3 -Hybride haben. Dadurch wird der Winkelspannung entgegen gewirkt. Wir erhalten so die sog. "gebogenen" oder τ -Bindungen, welche dem Cyclopropan Doppelbindungscharakter (p-Charakter) verleihen. Damit wird es elektrophilen Additionen zugänglich.

Der ungewöhnliche Bindungscharakter der C-C-Bindung in Cyclopropan wurde zuerst theoretisch von Förster¹⁶⁾, später etwas ausführlicher von Coulson und Moffitt¹⁷⁾ untersucht. Sie gingen bei ihrem Modell 7 davon aus, daß die beste Überlappungsmöglichkeit der C-Atome im 3-Ring dann gegeben ist, wenn

die C-C-C-Bindungen einen Winkel von etwa 101° einschließen. Aus diesen Überlegungen schloß man, daß die C-Atome im Cyclopropan sp^3 -hybridisiert sind und daß die Überlappung der sp^3 -Hybrid-Orbitale der C-Atome im Dreiring nur unvollkommen erfolgt, d. h. nicht in gerader, sondern in gebogener Richtung.



7



8

Von Walsh ¹⁸⁾ wurde ein Modell **8** mit sp^2 -hybridisierten Orbitalen vorgeschlagen, in dem die C-C-Bindungen des Cyclopropanringes durch Überlappung der drei p-Orbitale und je eines zum Ringzentrum gerichteten sp^2 -Orbitale dargestellt werden, wobei eine antibindende Wechselwirkung (+-) vorkommt. Mit diesem Modell **8** lassen sich die chemische Reaktivität sowie Ergebnisse physikalischer Messungen (^{13}C -NMR-Spektroskopie, Dipolmomente u. ä.) besser deuten; denn es bringt den π -Charakter der Bindungen besser zum Ausdruck. Die Verkürzung der C-C-Bindung auf 152 pm gegenüber 153,4 pm zwischen sp^3 -hybridisierten Atomen läßt sich durch beide Modelle **7** und **8** erklären, die sich unter bestimmten Voraussetzungen ineinander überführen lassen ¹⁹⁾.

Die Spannungsenergie in Cyclopropan kann aus seiner bekannten Bildungsenthalpie (53,3 kJ/mol), gemessen durch Verbrennungskalorimetrie ²⁰⁾, abgeschätzt werden. Das thermochemische Gruppeninkrement der CH_2 -Gruppe beträgt -20 kJ/mol. Drei CH_2 -Gruppen in einer ungespannten Verbindung führen zu einer Bildungsenthalpie von -61,8 kJ/mol. Die gemessene Bildungsenthalpie liegt 115,1 kJ/mol höher. Es beträgt daher 115,1 kJ/mol oder 27,5 kcal/mol.

Tabelle 1: ²¹⁾

Kohlenwasserstoff	Bindungswinkel bei ebener Anordnung	Deformation des Tetra- ederwinkels	Verbrennungs- wärme pro CH_2 - Gruppe (kJ/mol)	Spannungs- energie pro CH_2 -Gruppe (kJ/mol)
Ethylen (2-Ring)	0°	+ $54^\circ 44'$	711,3	52,3
Cyclopropan (3-R.)	60°	+ $24^\circ 44'$	697,1	38,5
Cyclobutan (4-R.)	90°	+ $9^\circ 44'$	685,8	27,2
Cyclopentan (5-R.)	108°	+ $0^\circ 44'$	664,0	5,4
Cyclohexan (6-R.)	120°	- $5^\circ 16'$	658,6	0,0
Cycloheptan (7-R.)	$128^\circ 34'$	- $9^\circ 33'$	662,3	-3,8
Cyclooctan (8-R.)	135°	- $12^\circ 46'$	663,6	-5,0

Tabelle 2: Ringspannungsenergien (E_s)

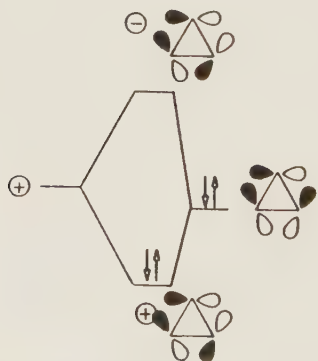
Kohlenwasserstoff	MM2 ²⁵⁾		Literatur
	ΔH_f	E_s	
	Kcal/mol		E_s Kcal/mol
	12,7 ²⁰⁾	-	27,5 ²⁰⁾
	6,7 ²⁰⁾	-	26,5 ²⁰⁾
	15,0 ²⁰⁾	-	37,0 ^{20, 23)}
	15,8	45,7	48,3 ²²⁾
	-	-	14,4 ²³⁾
	9,7 12,3 ²⁰⁾	39,6	41,5 ²²⁾
	51,0	74,7	76,5 ²⁴⁾
	64,6	88,3	-
	28,9	58,7	-
	59,7	83,5	-
	14,6 17,9 ²²⁾	44,4	47,1 ²²⁾
	-	-	144,3 ²³⁾
	74,8	98,7	-
	32,9 ¹¹⁰⁾	-	62,1 ¹¹⁰⁾

Tabelle 1 und 2 zeigen die Ringspannungsenergien von mono- und polycyclischen Verbindungen. Wie schon berichtet, können an Cyclopropan und seinen höher Homologen aufgrund ihrer besonderen Kohlenstoffbindungen elektrophile Additionen vorgenommen werden.

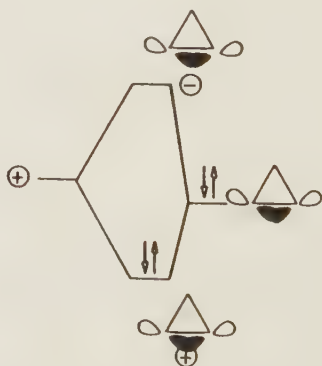
Die Protonierung des Cyclopropanringes führt zu Propyl-Kationen und deren Folgeprodukten. Es können sowohl protonenhaltige Säuren als auch Lewis-Säuren verwendet werden. Die Ringöffnung folgt der Markownikoff-Regel und es bilden sich schließlich die Folgeprodukte der stabilsten Carbenium-Ionen ²⁶⁻²⁸).

Bei der Reaktion eines Elektrophils mit dem Cyclopropanring in Lösung findet bevorzugt eine Reaktion zwischen dem **LUMO** des Elektrophils und dem degenerierten, symmetrischen oder anti-symmetrischen **HOMO**-Orbital des Cyclopropan statt ²⁹). Dabei kann das **1s** Orbital des H^+ mit dem anti-symmetrischen ($3e^-$) Orbital reagieren (Schema 1) und als Folge davon findet eine Lockerung benachbarter Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen statt. Das Resultat dieser Reaktion ist ein "Ecken-protonierter Cyclopropanring" **9**. Reaktion eines Elektrophils mit dem degenerierten symmetrischen Orbital ($3e^-$) (Schema 2) ergibt einen "Kanten-protonierten Cyclopropanring" **10**. Beide Ionenstrukturen **9** und **10** haben eine Drei-Zentren Zwei-Elektronen Bindung und sind formal vierfach koordiniert.

Schema 1 ²⁰⁾



Schema 2 ²⁰⁾

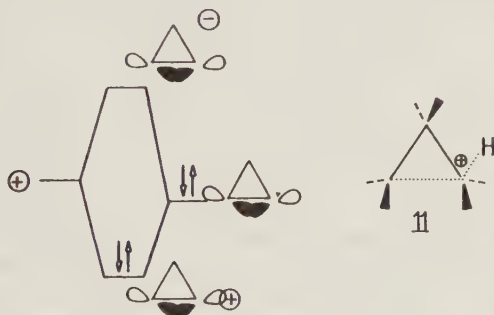


Die Struktur des Ions **9** entspricht dem Ethylenmethonium Ion, das durch Überlappung eines Methyl-Kation Orbitals mit dem π -System des Ethylens entsteht.



Eine weitere Reaktionsmöglichkeit besteht darin, daß das $1s$ Orbital des Protons mit dem degenerierten symmetrischen Orbital ($3e'$) an der Ecke des Cyclopropanringes (Schema 3) reagiert. Wie aus der Struktur des Ions **11** ersichtlich ist, wird hier ebenfalls eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung geschwächt.

Schema 3 ²⁰⁾



Neben der Ecken- (corner) und Kanten- (edge) protonierung wird in der Literatur ^{30, 31)} auch von Flächenprotonierung (face) **12** gesprochen, jedoch haben eingehende Berechnungen ³²⁾ gezeigt, daß eine Flächenprotonierung auszuschließen ist. Eine Entscheidung über Ecken- oder Kantenprotonierung ist zwar chemisch aber nicht rechnerisch möglich.

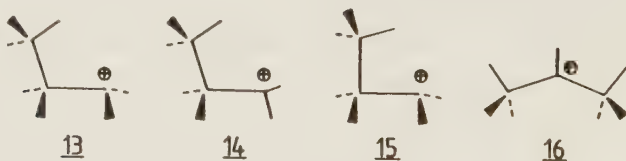


Unterschiedliche Rechenmethoden führten auch zu unterschiedlichen Ergebnissen, die Ausnahme ist hier wiederum die flächenprotonierte Form des Cyclopropanes. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, ist die Flächenprotonierung sehr unwahrscheinlich.

Tabelle 3: Relative Energien (ΔH_f) von $C_3H_7^+$ -Isomeren (Kcal/mol)

		6-31G ⁽³²⁾	4-31G ⁽³³⁾	STO-3G ⁽³³⁾	CEPA ⁽³⁵⁾	MINDO/2 ^(36,37)	MINDO/3 ⁽³⁸⁾
Face	12	130,1	139,6	161,0	99,7	56,0	88,3
Edge	10	19,1	27,1	27,1	2,4	-3,9	7,5
Corner	9	13,1	17,4	22,9	7,5	3,5	12,3
1-Propyl	13	18,8	19,4	21,0	18,5		
1-Propyl*	14	17,0	17,4	19,7	16,5	24,5	18,6
1-Propyl	15	14,1	16,9	20,5			
2-Propyl	16	0	0	0	0	0	0

* verdreht



Die in dieser Tabelle 3 wiedergegebenen Werte beziehen sich auf das 2-Propyl-Kation, das stabilste Kation in dieser Gruppe. Aus diesem Grund sind die Werte für 2-Propyl⁺ 16 zu Null gesetzt worden.

Die Rechenwerte spiegeln auch teilweise experimentelle Befunde wider. So konnte in der Gasphase eine Cyclopropanpezies mit einer Lebenszeit von 10^{-7} s und um 8Kcal/mol weniger stabil als 2-Propyl-Kation zuerst sowohl von Chong und Franklin⁽³⁹⁾ als auch von McLafferty und Mitarb.⁽⁴⁰⁾ später auch von Cacace und Mitarb.⁽⁴¹⁾ beobachtet werden. MINDO/3, CEPA und MINDO/2 geben das Kation 10 als stabilste Form an. In den anderen aufgeführten Rechenmethoden (6-31G; 4-31G; STO-3G) wird das Kation 9 als das stabilere angesehen.

Die Untersuchungen über protonierte Cyclopropane sind noch lange nicht abgeschlossen und versprechen auch in Zukunft noch interessante Ergebnisse.

2. Aufgabenstellung

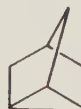
Die Acidolyse tetracyclischer Kohlenstoffe stellt einen einfachen Weg zur Untersuchung protonierter Cyclopropane dar. Die Ringgröße und die damit verbundene Ringspannung kann ebenfalls Einfluß auf die Stabilität von Carbo-Kationen ausüben. Eine Untersuchung der höheren Homologen von **17**⁴²⁾ **18**⁴³⁾ und **19**⁴⁴⁾ sollte sich daher anschließen.



17



18

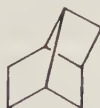


19

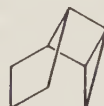
Auf diese Weise sollte festgestellt werden, ob ein genereller Protonierungsmechanismus für tetracyclische Systeme beobachtet werden kann und ob die Ergebnisse sich in das Verhaltensmuster der auf unabhängigen Wege generierten C₈-Carbokationen einordnen lassen. Bei den zu untersuchenden tetracyclischen Systemen handelt es sich um die Verbindungen **20**^{45,46)}, **21**^{45,47-52)} und **22**^{45,47)}.



20



21



22

Wie schon von la Londe und Batelka⁵³⁾ gezeigt, hängt die Richtung der säurekatalysierten Spaltung des carbocyclischen Dreiringes auch davon ab, wie er mit größeren Ringen verknüpft ist. Es wurden deshalb auch die Struktureinflüsse auf die säurekatalytische Spaltung untersucht.

Im zweiten Teil der Arbeit sollte das Verhalten der gespannten Tetracyclen unter Hydrierbedingungen untersucht werden. Cyclopropanringe lassen sich - im allgemeinen relativ leicht bei normalen Temperaturen - hydrieren. Es werden die entsprechenden Alkan-Derivate erhalten⁵⁴⁾.

Bei der Hydrierung unsymmetrisch substituierter Alkyl-Cyclopropane wird der Dreiring bevorzugt an der Bindung geöffnet, an deren Kohlenstoff sich die kleinste Anzahl von Substituenten befindet.

3. Synthesen und Reaktionen

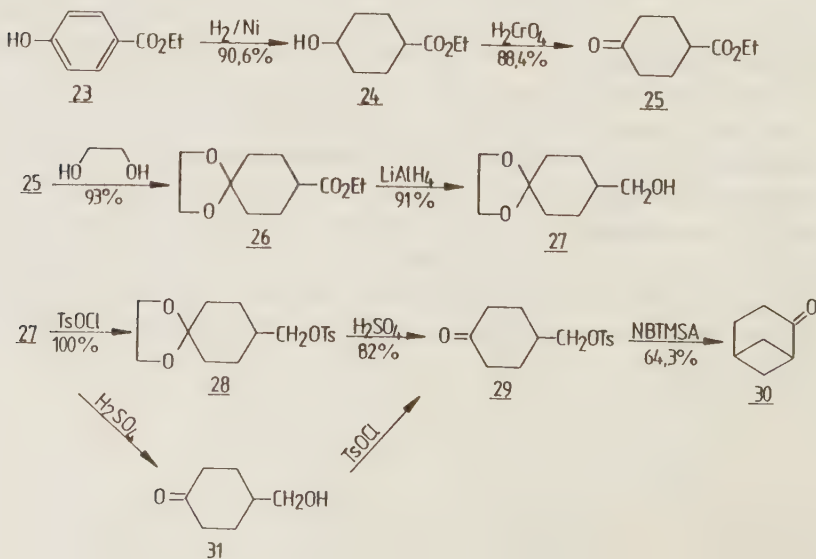
3.1. Synthese des Bicyclo[3.1.1]heptan-2-ons **30**

Die Synthese des Ketons **30** erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen. Während auf dem Weg **A** ⁵⁵⁻⁵⁷⁾ der Aufbau des bicyclischen Systems durch eine intramolekulare Ringschlußreaktion erfolgte, gelangte man auf dem Weg **B** ⁵⁸⁻⁶¹⁾ durch eine Ringerweiterungsreaktion zu dem gewünschten Keton **30**.

3.1.1. Weg A

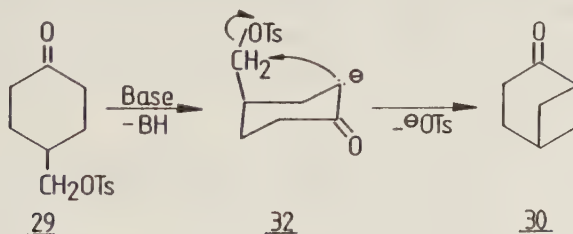
4-Hydroxy-cyclohexan-carbonsäure-(1)-ethylester **24** ist leicht aus 4-Hydroxybenzoesäureethylester **23** zugänglich und konnte mit Chromsäure in 88%iger Ausbeute zu dem Ketoester **25** oxidiert werden. Nach der Einführung einer Schutzgruppe in **25** erfolgte eine Reduktion der Estergruppe im Ethylenketal **26** mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol **27**. Bei dem nächsten Schritt war es vorteilhafter den Alkohol **27** mit p-Toluolsulfonylchlorid zu verestern und dann im Tosylat **28** die Schutzgruppe zum Keton-tosylat **29** zu spalten, als der umgekehrte Weg, bei dem man erst die Schutzgruppe des Alkohols **27** zum Ketoalkohol **31** entfernt und dann mit p-Toluolsulfonylchlorid zum Keton-tosylat **29** verestert. Musso und Mitarbeiter ⁵⁵⁾ fanden heraus, dass der Ketoalkohol **31** sehr leicht polymerisiert und die Ausbeuten deshalb geringer wurden.

Die Umsetzung des Keton-tosylates **29** erfolgte mit Natrium-bis-trimethylsilylamid/Benzol ⁶²⁾, das frisch hergestellt worden war. Die Reaktion wurde unter Schutzgas ausgeführt und man erhielt in 64%iger Ausbeute das Keton **30**. Die Gesamtausbeute, bezogen auf die Menge des eingesetzten Esters **23**, betrug 35,5% bei einer siebenstufigen Synthese.

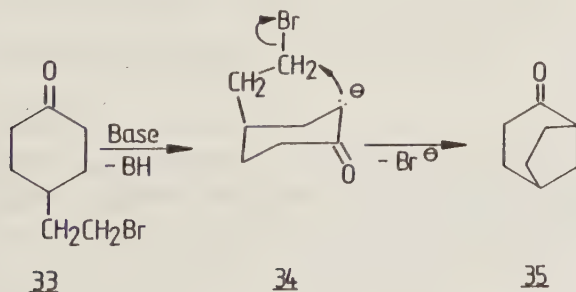


Die Strukturen der angeführten Verbindungen wurden durch die Angabe der charakteristischen Daten aus den IR- und NMR-Daten belegt und bieten keine Besonderheiten. Die Zuordnung der NMR-Daten für das Keton **30** erfolgte nach Literaturhinweisen ⁵⁵⁾, dabei kann festgestellt werden, daß die 4-Ring-Wasserstoffatome in endo-Stellung bei höheren Feld zu finden sind als die exo-ständigen Wasserstoffe. Im IR-Spektrum ist neben den intensiven C-H-Valenzschwingungen die CH₂-Deformationsschwingung bei 1453/cm nur sehr schwach ausgeprägt.

Bei der Reaktion des Keton-tosylates **29** zum Keton **30** handelt es sich um eine intramolekulare Substitutionsreaktion. Im folgenden Mechanismus ist ersichtlich, daß die Base ein Proton von dem zur Ketogruppe α -ständigen Kohlenstoff abstrahiert. Das hieraus entstehende Carbanion **32** wird durch die elektronenziehende Ketogruppe stabilisiert. Der Ringschluß erfolgt dann durch eine intramolekulare Substitution unter Abspaltung des Tosylrestes zum Keton **30**.

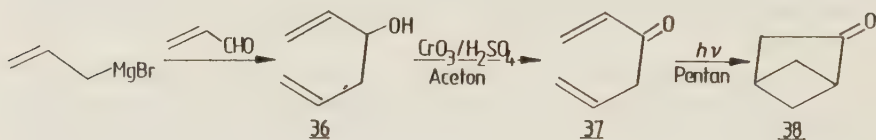


Eine ähnliche Reaktion wurde von Newman und Yu ⁶³⁾ 1952 beschrieben. Hier trat als Abgangsgruppe ein Halogenid auf.



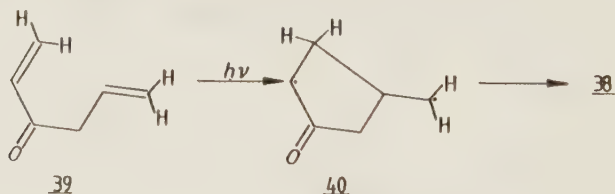
3.1.2. Weg B

Die Darstellung des Bicyclo[2.2.1]hexan-2-ons **38** ^{59,60,64}) erfolgte nach der Methode von Bond, Jones und Scerbo ⁶⁶) sowie Zellmer ⁶⁷) durch intramolekulare Cycloaddition des Dienons **37** bei der Bestrahlung in n-Pentan.



1,5-Hexadien-3-on **37** erhält man durch Grignard-Reaktion von Allylmagnesiumbromid mit Acrolein ⁶⁸) und anschließender Chromsäureoxidation ⁶⁹) des resultierenden Alkohols **36**.

Eine neuere Variante zur Darstellung des Ketons **38** wurde von Agosta und Wolff ⁶⁵) beschrieben. Das hier belichtete Dienon **39** ist ein Isomeres vom Dienon **37**.



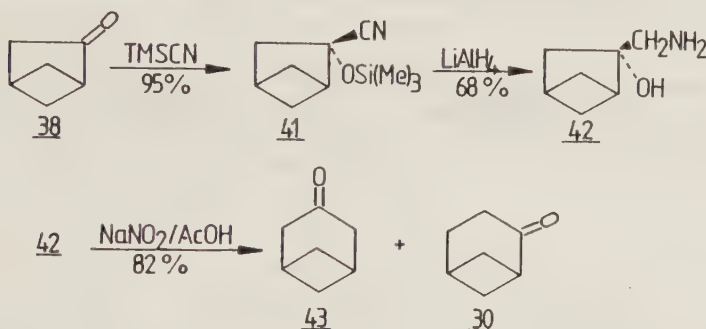
Agosta und Wolff postulierten bei der mechanistischen Betrachtung der Reaktion eine biradikalische Zwischenstufe **40**.

Reaktion **37** + **38** kann als gekreuzte intramolekulare (2+2)-Cycloaddition verstanden werden.

Die Richtung von Ringerweiterungen bei unsymmetrischen cyclischen Ketonen kann oft schwer vorausgesagt werden und ist abhängig von einer Reihe von Faktoren z. B. wirken elektronische, strukturelle oder sterische Effekte ^{61,70-74}). Der Ausgang der Reaktion wird dabei von dem Faktor bestimmt, der den größten Einfluß besitzt.

Während Gibson⁵⁹⁾ eine Ringerweiterung mit Diazomethan beschrieb, konnten Evans und Mitarbeiter⁷⁵⁾ zeigen, daß die Addition von Trimethylsilylcyano- an die Carbonylverbindung, gefolgt von einer Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in guten Ausbeuten den β -Amino-alkohol liefert. Thies und Seitz⁷⁶⁾ verbanden diese Umsetzung mit einer Demjanov-Tiffeneau-Umlagerung durch Diazotieren des β -Amino-alkohols mit salpetriger Säure.

Umsetzung des Ketons **38** mit Trimethylsilylcyano^{77,78)} lieferte in 95%iger Ausbeute das Cyanid **41**, welches einer anschließenden Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid unterzogen wurde. Den auf diese Weise generierten β -Amino-alkohol **42** setzte man mit in situ hergestellter salpetriger Säure in 82%iger Ausbeute zu dem Keton **30** um.



Das zweite mögliche Ringerweiterungsprodukt **43** konnte nicht gefunden werden. Die Gesamtausbeute der 6 Stufensynthese beträgt 20%.

3.1.3. Diskussion

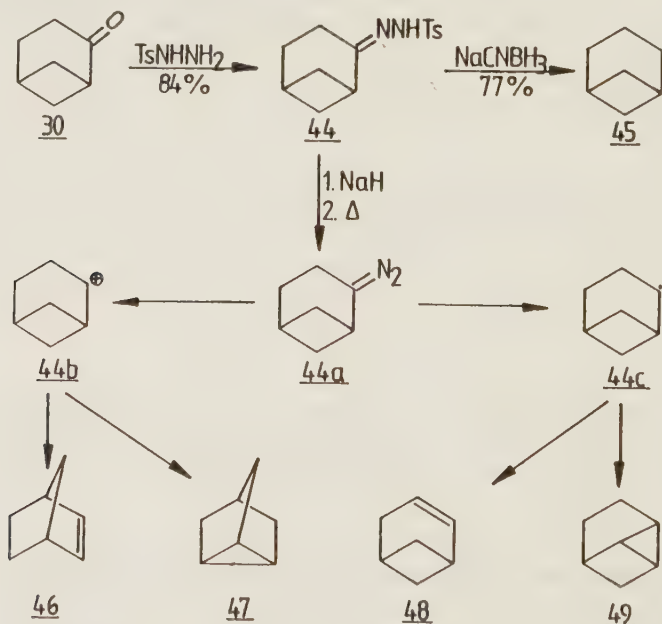
Der Vergleich von Weg A und B zeigt, daß Weg A zu bevorzugen ist, da die Gesamtausbeute bei einer 7 Stufensynthese immer noch 15,5% höher liegt, als bei der 6-stufigen Synthese des Weges B. Der Grund für diese niedrige Gesamtausbeute des Weges B liegt an der schlechten Ausbeute der Photolyse-Reaktion. Der größte Teil der photochemischen Energie wurde zum Aufbau von Polymeren verbraucht. Weiterhin konnte nicht festgestellt werden, warum Produkt **43** nicht entstanden ist. Zusammenfassend ist zu sagen, daß sowohl Weg A, als auch Weg B gute Möglichkeiten zur Darstellung des bicyclischen Ketons **30** bieten. Bei einer Optimierung der einzelnen Syntheseschritte wäre sicherlich bei beiden Wegen eine höhere Gesamtausbeute zu erwarten.

3.2. Darstellung des Tetracyclo[3.2.1.0^{2,7}.0^{3,6}]octans 51

Der Aufbau des Tetracyclo[3.2.1.0^{2,7}.0^{3,6}]octan-Systems erfolgte auf zwei Wegen. Während es sich bei Weg A um eine neue, in der Literatur noch nicht beschriebene Synthesemöglichkeit handelte, existierte für den Weg B nur eine Privatmitteilung⁷⁹⁾ Winsteins ohne experimentelle Daten.

3.2.1. Weg A

Die Reaktion des bicyclischen Ketons **30** mit p-Toluolsulfonylhydrazid lieferte das Tosylhydrazon **44** in 84%iger Ausbeute. Umsetzung mit Natriumcyanborhydrid in DMF/Sulfolan ergab in 77%iger Ausbeute den bicyclischen Kohlenwasserstoff **45**. Pyrolyse des Natriumsalzes von **44** bei 300°C führte zu einem Produktgemisch, das durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt und identifiziert werden konnte⁸⁰⁾.



Die bei der Pyrolyse entstehende Diazoverbindung **44a** reagiert weiter zu den reaktiven Zwischenstufen **44b** und **44c**, dabei bildet sich das Carbokation **44b** nur bei Verunreinigungen mit Säurespuren. Die Produkte Norbornen **46** und Norbornane **47** kann man durch Protonierung der Diazoverbindung **44a** und Umlagerung des Kations **44b** erklären. Das aus der Diazoverbindung **44a** resultierende

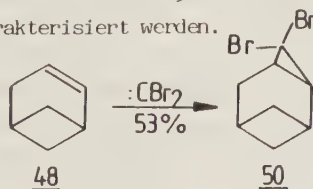
Carben **44c** reagiert bevorzugt mit der β - und γ -C-H-Bindung unter Bildung von Norpinen **48** und dem tricyclischen Kohlenwasserstoff **49**.

Tabelle 4: Pyrolyse des Natriumsalzes von **44**

Kohlenwasserstoff	Ausbeute (%)
46	1,2
47	3,7
48	85,6
49	8,0

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, daß die Reaktion über das Carbokation **44b** von untergeordneter Bedeutung ist. Hauptprodukt ist Norpinen **48** mit 85,6% Ausbeute. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da bei einer Einschlebung in die γ -C-H-Bindung sich die Ringspannung stärker erhöhen sollte, als bei der 1,2-Wasserstoffverschiebung zum Norpinen **48**⁸⁰⁻⁸³). Die Identifizierung der Produkte **46**, **47**, **48**, und **49** erfolgte anhand ihrer spektroskopischen Daten. Die Zuordnung der Wasserstoffe beim Norpinen **48** im ¹H-NMR-Spektrum erfolgte durch Literaturvergleiche⁸³).

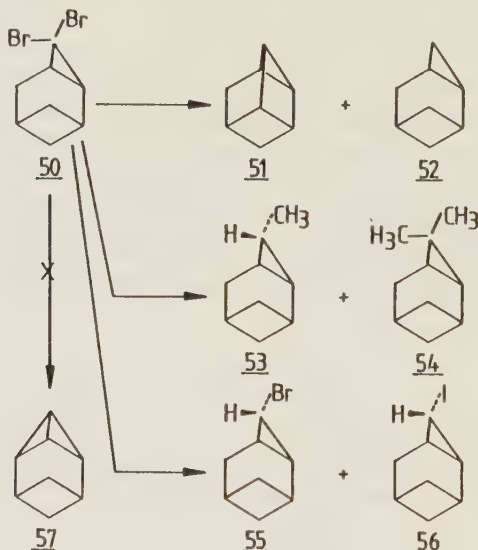
Eine wichtige Methode zu Erzeugung von Carben(oid)en ist der Halogen-Metall-Austausch an geminalen Dibromiden mit anschließender α -Eliminierung von Metallhalogenid⁸⁴). Zur Synthese des Dibromids **50** ging man von dem entsprechenden Alken **48** aus und addierte Dibromcarben nach der Methode von Makosza⁸⁵⁻⁸⁷). Das Dibromid **50** konnte mit Hilfe der HPLC isoliert und anschließend charakterisiert werden.



Das Dibromid **50** wurde unter unterschiedlichen Bedingungen (vgl. Tabelle 5) mit Methylolithium, Lithium oder Magnesium umgesetzt. Bei der Verwendung von Methylolithium war unterhalb von 0°C keine Umsetzung festzustellen. Eine Bildung des Tetracyclus **57** konnte weder mit Methylolithium^{89,90}), noch mit Lithium⁹¹) und Magnesium^{91,92}) beobachtet werden.

Tabelle 5: Umsetzung des Dibromids 50

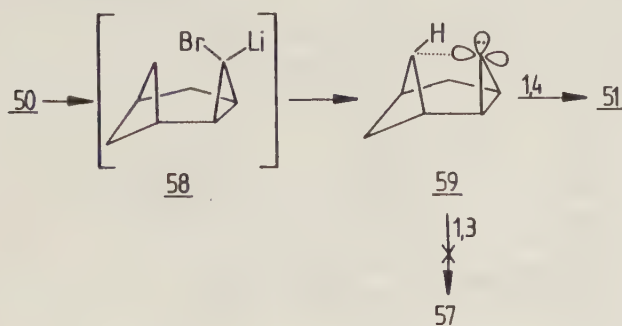
Reaktionsbedingungen	51	52	53	54	55	56
Meli, Ether, -78°C	-	-	-	-	-	-
Meli, Ether, 0°C	26,2	7,9	12,8	23,8	5,2	12,6
Meli, Ether, 25°C	20,4	6,7	13,5	21,5	7,3	13,7
Li, Ultraschall, Ether, 25°C	25,6	6,9	-	-	27,2	-
Mg, Ultraschall, THF, 25°C	19,5	10,7	-	-	15,8	-



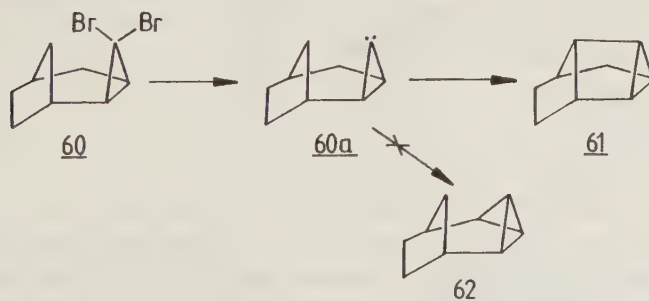
Die Produkte 51 bis 56 wurden mittels präparativer Gaschromatographie abgetrennt und charakterisiert. Die Zuordnung der Protonensignale des ^1H -NMR-Spektrums erfolgte durch Vergleich der Spektren untereinander und durch Vergleich mit vorhandenen Isomeren-Spektren aus der Literatur^{96,93,93,94}).

Intramolekulare Einschiebungsreaktionen⁹⁵) sind seit langem bekannt. Das Hauptprodukt, der Tetracyclus 51, entsteht durch intramolekulare 1,4-Insertion in die endo-C-H-Bindung an C8 des Eduktes. Produkte, die sich aus der 1,3-Einschiebung in die exo-C-H-Bindung an C5 ableiten, waren nicht nachzuweisen. Als mögliche Ursache für das Ausbleiben der 1,3-Insertion kommen geometrische und energetische Faktoren in Betracht. So würde sich bei einer 1,3-Insertion im Vergleich zu der 1,4-Insertion die Ringspannung um 10,3Kcal/mol (vgl. Tabelle 2) erhöhen. Weiterhin scheinen die stereo-elektronischen Voraussetzungen für den intramolekularen Angriff des Carbens

auf die C-H-Bindung nur im Falle des endo-H an C8 zur Einschiebung geeignet. Unter der Annahme, daß das freie Singulett-Carben **59** als Zwischenstufe auftritt, zeigen Molekülmodelle eine günstige Orientierung des leeren p-Orbitals zur endo-C-H-Bindung an C8.

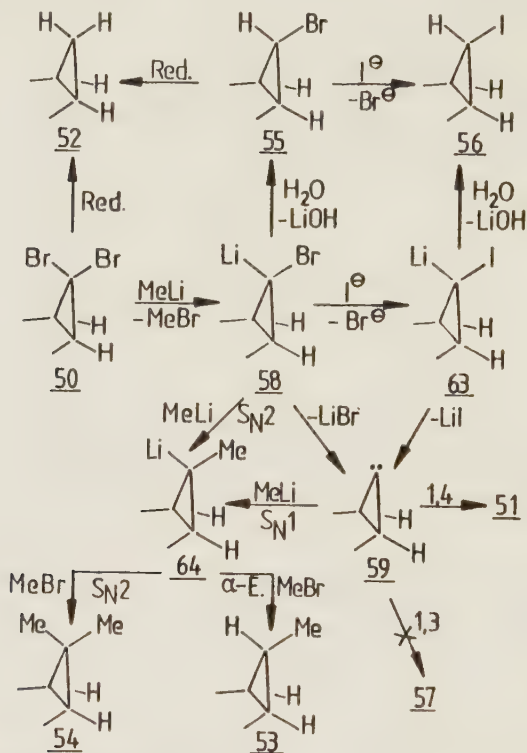


Ähnliche Ergebnisse konnten von Mönch⁸⁹⁾ gefunden werden. So trat bei der Umsetzung des Dibromids **60** mit Methyllithium ebenfalls keine 1,3-Insertion zum Produkt **62** auf. Hauptprodukt war auch hier das 1,4-Insertionsprodukt **61**.



Die Entstehung der anderen Produkte kann man folgendermaßen erklären. Produkt **52** könnte durch Reduktion von **50** bzw. **55** oder **56** entstanden sein. Ausgehend von dem Carbenoid **58**, welches mit dem in der Methyllithiumlösung vorhandenen Lithiumiodid zu dem Carbenoid **63** reagiert, erhält man nach Hydrolyse mit H_2O die Verbindung **56**. Verbindung **56** könnte außerdem durch Halogensaustausch bei **55** entstanden sein. Hydrolyse des Carbenoids **58** führt zum Monobromid **55**. Umsetzung des Carbenoids **58** mit einem Überschuß an Methyllithium generiert in einer S_N2 -Reaktion die Lithiumalkylverbindung **64**. Zersetzung der Carbenoide **58** und **63** zum Carben **59** und anschließende Umsetzung mit Methyllithium in einer S_N1 -Reaktion würde ebenfalls die Verbindung **64** ergeben. Reaktion der Organo-

lithiumverbindung **64** in einer S_N2 -Reaktion mit Methylbromid würde die Dimethylverbindung **54** ergeben. Andererseits könnte man, wenn die Reaktion unter α -Eliminierung ablaufen würde, die Verbindung **53** erwarten.



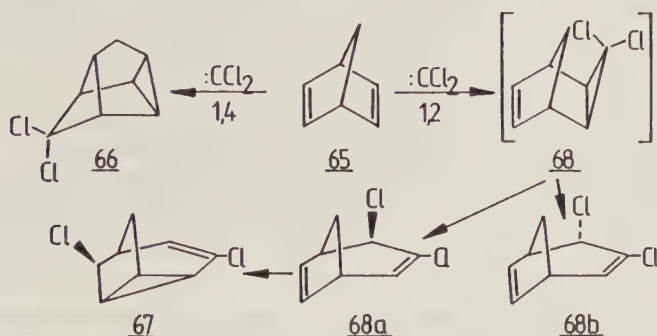
Ob die Reaktionen nun tatsächlich nach den vorgeschlagenen Mechanismen ablaufen, kann nicht gesagt werden. Sie bedürfen noch weiterer Untersuchungen, um die Mechanismen zu verifizieren oder neu zu postulieren.

3.2.2. Weg B

In dieser Synthese erfolgte die Darstellung des Tetracyclus **51** durch eine photochemische, intramolekulare 2+2-Cycloaddition. Neben intramolekularen Carben-Einschiebungsreaktionen eignen sich auch photochemische Reaktionen zum Aufbau von gespannten Kohlenwasserstoffen.

Dichlorcarbenaddition an Norbornadien^{97,98)} nach Makosza⁹⁶⁾ ergab ein Produktgemisch, das mit Hilfe der HPLC aufgetrennt werden konnte. Neben den erwarteten nicht-linearen 1,2- und linearen homo-1,4-Additionsprodukten,

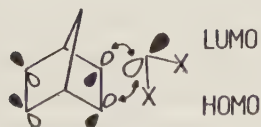
konnte noch ein weiteres - tricyclisches - Dihalogenid **67** identifiziert werden.



Hauptprodukt dieser Umsetzung war mit 28,6%iger Ausbeute das Dichlorid **68a**, ihm folgte mit 5,2% Ausbeute das Dichlorid **68b**. Beide Dichloride resultieren aus der Umlagerung der Zwischenstufe **68**, die intermediär bei der nicht-linearen 1,2-Carbenaddition an Norbornadien **65** entsteht⁹⁸⁾. Das tetracyclische Dichlorid **66** leitet sich durch lineare homo-1,4-Carbenaddition an Norbornadien **65** ab.

Schema 4:⁹⁸⁾

a) 1,2elektrophil



b) 1,2nucleophil



c) homo-1,4elektrophil



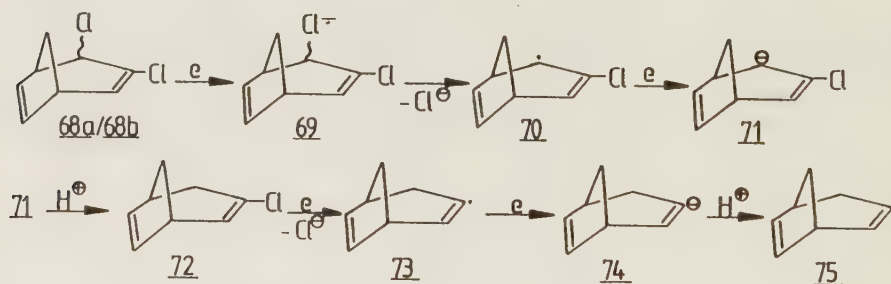
d) homo-1,4nucleophil



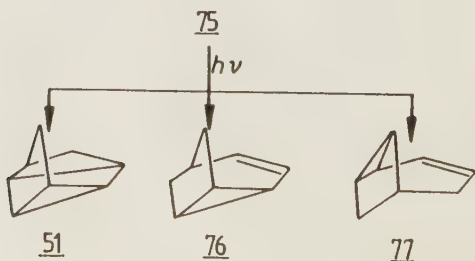
Das tricyclische Dichlorid **67** scheint kein direktes Produkt der Carbenaddition zu sein, vielmehr könnte es durch Umlagerung aus dem Dichlorid **68a** entstanden sein.



Reduktion⁹⁹⁾ der Dichloride **68a/68b** unter Birch-Bedingungen⁹⁹⁻¹⁰¹⁾ lieferte nach Destillation über eine Spaltrohrkolonne das Dien **75** in 86%iger Ausbeute.



Anschließende Photolyse des Diens **75**¹⁰²⁾ in n-Heptan generierte neben den beiden Hauptprodukten **76** und **77**, den Tetracyclus **51** in 1,5%ger Ausbeute. Die entstandenen Produkte konnte durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt und anschließend charakterisiert werden. Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte, soweit vorhanden, nach Literaturhinweisen¹⁰²⁻¹⁰⁴⁾. Die Ausbeuten für die beiden anderen Produkte **76** und **77** lagen bei 8,5% bzw. 32,5%.



Sauers und Shurpik¹⁰²⁾ formulierten für die Photoisomerisierung des Diens **75** drei verschiedene Reaktionsmechanismen, die aber alle über diradikalische Zwischenstufen ablaufen. Der Grund für die niedrige Ausbeute des Tetracyclus **51** liegt vielleicht in der hohen Ringspannung der Verbindung.

3.2.3. Diskussion

Wie gezeigt, eignet sich Weg **B** aufgrund der schlechten Ausbeute nicht zur präparativen Darstellung der Verbindung **51**. Der Versuch einer Sensibilisierung mit Benzophenon oder Aceton ergab keine Ausbeutesteigerung, vielmehr fand man eine Erhöhung des Polymerisationsanteils und eine Umsetzung zu den Monomeren fand nicht oder in zu geringem Umfang statt. Weg **A** scheint hier die einzige Alternative zu sein, um die Verbindung **51** im präparativen Maßstab darzustellen. Die Ausbeute könnte hierbei noch gesteigert werden, wenn die Dibromcarbenaddition und die anschließende Umsetzung mit Methyl-lithium optimiert würde.

3.3. Umsetzungen des Tetracyclo[3.2.1.0^{2,7}.0^{3,6}]octans 51

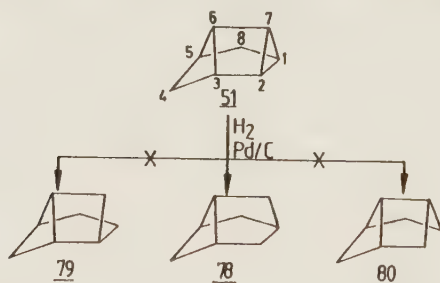
Im folgenden Kapitel soll das Verhalten des Tetracyclus 51 unter Hydrier- bzw. Acidolysebedingungen untersucht werden.

Die Richtung einer Hydrierung von polycyclischen Kohlenwasserstoffen, die einen Cyclopropanring im Gerüst haben, wird oft von der Ringspannung der zu erwartenden Verbindungen geprägt.

Die Acidolyse von tetracyclischen Kohlenwasserstoffen bietet, neben der 1,2-Alkylwanderung ("σ-route") und der Doppelbeteiligung ("π-route"), einen dritten Weg zur Erzeugung von protonierten Cyclopropanen. Der Mechanismus der Protonierungsreaktion ist in Kapitel 1 schon eingehend behandelt worden.

3.3.1. Hydrierung des Tetracyclus 51

Die Hydrierung erfolgte im mikropräparativen Maßstab und wurde mit einem Pd/C-Katalysator bei Raumtemperatur und Normaldruck ausgeführt. Von den drei möglichen Produkten - 78, 79 und 80 - konnte nur 78 als einziges Produkt durch präparative Gaschromatographie isoliert und anschließend charakterisiert werden.



Sowohl 79, als auch 80, konnten nicht gefunden werden. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die höhere Ringspannung der Verbindungen 79 und 80 im Verhältnis zu der Verbindung 78. Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die Verbindung 80 eine Ringspannung hat, die ca. 19kcal/mol höher liegt als die des Tricyclus 78. Für 79 wurde sogar ein Unterschied von 20,6kcal/mol in der Ringspannung gefunden.

Tabelle 6: Bindungslänge und Bindungswinkel von 51²⁵⁾

Atome	Bindungslänge (Å°)	Atome	Winkel (°)
C1 - C2	1,5191	C2 - C1 - C7	60,30
C1 - C7	1,5047	C1 - C7 - C2	60,32
C2 - C7	1,5188	C7 - C2 - C1	59,37

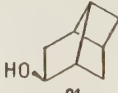
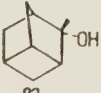
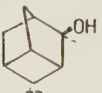
Betrachtet man dagegen die Bindungslängen des Dreiringes in **51**, so sollte eine Hydrierung an der C1 - C7-Bindung erfolgen, da die Bindung aufgrund ihrer Länge einen stärkeren p-Charakter haben sollte als die anderen beiden Bindungen. Die Ringspannung scheint aber den größeren Einfluß als produktbestimmende Komponente zu haben. Die Hydrierung erfolgt deshalb an der C2 - C7-Bindung.

Die Identifizierung und Charakterisierung von **78** gelang durch Literaturvergleiche^{45, 46, 105-107}).

3.3.2. Acidolyse des Tetracyclus 51

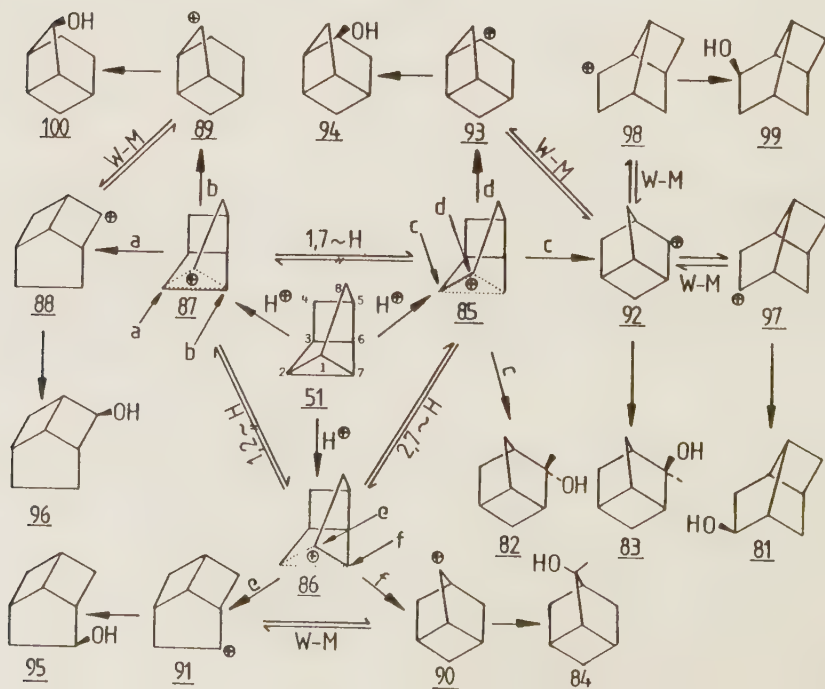
Die Acidolyse von 51 wurde in Dioxan/Schwefelsäure (70/30) bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Schwefelsäure hatte eine Säurestärke von 1,0n. Der Umsatz wurde gaschromatographisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion erfolgte die Identifizierung der Produkte anhand von Vergleichssubstanzen.

Tabelle 7: Acidolyse von 51

Bedingungen/Produkte %				
1,0n H ₂ SO ₄ /Dioxan (30/70)	6,0	14,2	56,5	23,3
Raumtemp., 6 Stunden				

3.3.3. Diskussion

Die Acidolyse von 51 läßt sich anhand des folgenden Schemas diskutieren.



Die Protonierung verläuft regiospezifisch an C₂ und/oder C₇ unter Ausbildung der verbrückten Strukturen **85** und **86**. Der Angriff des Nucleophils an c führt zu **82**, **83** und durch Wagner-Meerwein-Umlagerung von **92** auch zu **81**. Angriff an f ergibt **84**. Wagner-Meerwein-Umlagerungsprodukte wie **94**, **95** und **99** konnten nicht gefunden werden, das heißt, der Angriff an d bzw. e scheint energetisch ungünstiger zu sein.

Tabelle 8: Spannungsenergien der Ringe und der Kationen¹⁰⁸⁻¹¹⁰⁾

Verbindung [⊕]	E _S (kcal/mol)	E _S [⊕] (kcal/mol)
92/90	39,6	48,1 ¹⁰⁸⁾
97/98	45,7	51,7 ¹⁰⁸⁾
88	58,7	-
91	58,7	-
93	62,1	-
89	62,1	-

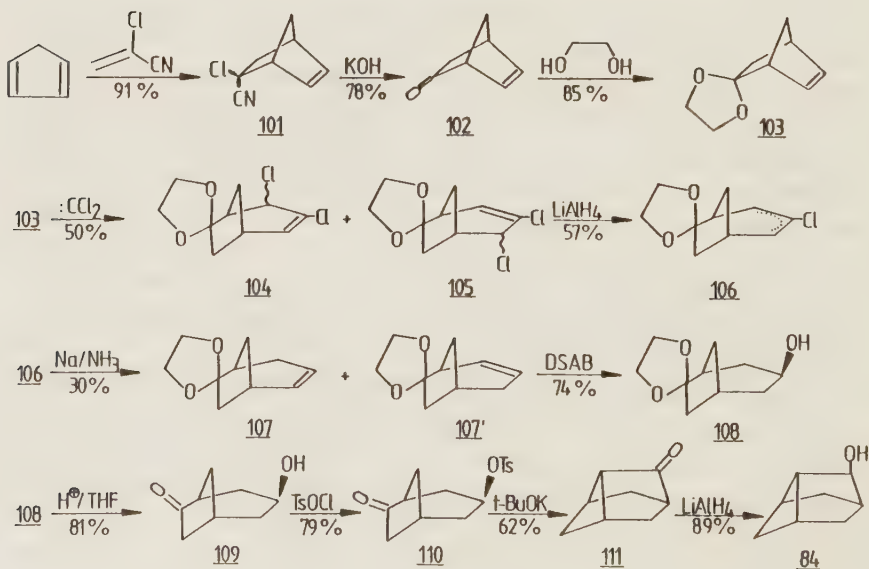
Setzt man voraus, daß die Ringspannung der Kationen proportional zur Ringspannung der Kohlenwasserstoffe ist, so kann man aus Tabelle 8 entnehmen, daß die Kationen **92** und **90** energetisch am günstigsten liegen. Sie sollten damit auch produktbestimmend sein (s. Tabelle 7). Eine um 3,6kcal/mol höhere Ringspannung haben die beiden Kationen **97** und **98**, man findet aber nur das Folgeprodukt von **97**. Das Verhältnis von **81/83** beträgt 0,1 und zeigt, daß die Wagner-Meerwein-Umlagerung eine untergeordnete Rolle bei der Betrachtung der verbrückten Struktur **85** spielt. Die Bildung von **81** in Konkurrenz zu **83** widerspricht früheren Arbeiten von Sauers und Mitarbeitern, bei denen ausgehend vom Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octylsystem keine Wagner-Meerwein-Umlagerung beobachtet wurde.¹¹¹⁻¹¹³⁾

Produkte, die sich von der verbrückten Struktur **87** ableiten, wurden aus **51** nicht erhalten. Demnach liegt **87** energetisch wesentlich höher als **85** und **86**. Da das Verhältnis von **90/92** = 0,29 ist, kann die Vermutung geäußert werden, daß die verbrückte Struktur **86** energetisch zwischen **87** und **85** einzuordnen ist.

3.3.4. Synthese der Vergleichssubstanzen

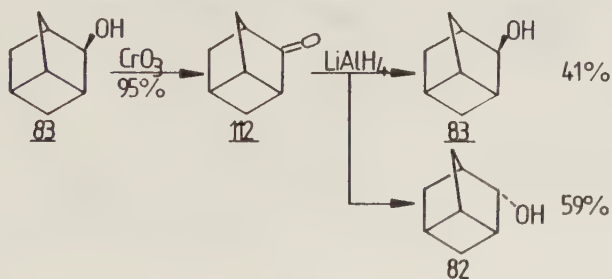
3.3.4.1. Darstellung des Alkohols **84**

Das Gemisch der beiden Ethylenketale **107** und **107'** war nach Monti und Yuan¹⁰⁷⁾ aus Norbornenon **102**¹¹⁴⁾ in vier Stufen gut zugänglich. Nach Ketalisierung von **102** und anschließender Dichlorcarbenaddition¹¹⁵⁾ führte die sukzessive Entfernung der beiden Chloratome zu einer Mischung der Ketale **107** und **107'** (**107**:**107'** = 5:1). Die Trennung der beiden Isomere gelang mit Hilfe der LPLC. Umsetzung der beiden Isomere mit frisch hergestelltem Disiamylboran¹¹⁶⁾ lieferte in guter Ausbeute den exo-Alkohol **108**. Spaltung der Ketalfunktion zum Keton **109** und anschließende Veresterung mit p-Toluolsulfonylchlorid führte zum Tosylat **110**. Baseninduzierte intramolekulare Ringschlußreaktion generierte das tricyclische Keton **111**, das durch Sublimation gereinigt werden konnte. In einer nachfolgenden Reduktion konnte das Keton **111** in den Alkohol **84** überführt werden.



3.3.4.2. Darstellung des endo-Alkohols **82**

Ausgehend von dem exo-Alkohol **83** konnte durch Jones-Oxidation das tricyclische Keton **112** generiert werden. Die Isolierung erfolgte mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie. Identifizierung und Zuordnung der chemischen Verschiebungen gelang durch Literaturvergleiche^{46,111}). Die anschließende Reduktion des Ketons **112** mit Lithiumaluminiumhydrid ergab ein Alkoholgemisch. Neben dem exo-Alkohol **83** konnte der endo-Alkohol **82** gefunden werden. Das Verhältnis von exo/endo betrug 4/6. Die beiden entstandenen Isomere wurden nicht weiter aufgetrennt.

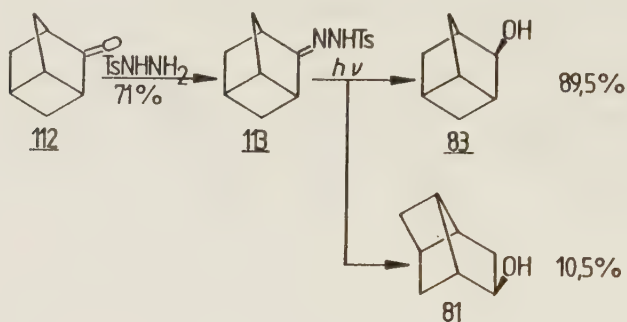


Die zur Identifizierung der Alkohole **81** und **83** benötigten Vergleichssubstanzen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. B. Goer zur Verfügung gestellt.

3.4 Umsetzungen der Tosylhydrazone **113** und **123**

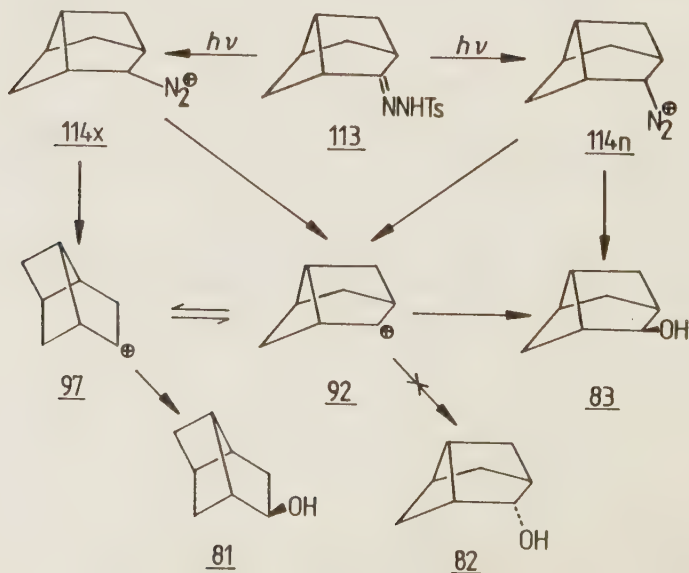
3.4.1. Photolyse des Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-2-on-tosylhydrazons **113**

Die Darstellung des Tosylhydrazons **113** erfolgte nach den üblichen Methoden durch säurekatalysierte Umsetzung des Ketons **112** mit Tosylhydrazid in Methanol. Eine anschließende Photolyse von **113** in 0,2n NaOH ergab die beiden Alkohole **81** und **83**, die durch Vergleichssubstanzen identifiziert werden konnten.



3.4.1.1. Diskussion

Die Photolyse von Tosylhydrazonen in alkalischen Lösungen ist ein weiterer Weg zur Darstellung von Kationen. Die hier generierten Kationen sollten mit den Kationen verglichen werden, die auf dem Weg der Acidolyse erhalten wurden. Die Photolyse von **113** läßt sich am besten anhand des folgenden Schemas diskutieren.



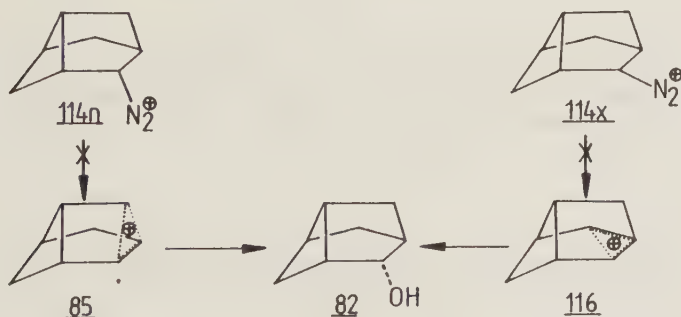
Bei der Photolyse von **113** kann das Hauptprodukt **83** direkt durch invertierende Substitution aus dem endo-Diazonium-Ion **114n** entstehen. Desweiteren kann **83** nach Abfangen des Kations **92** durch das Lösungsmittel gebildet werden, bevor das Kation **92** sich im Gleichgewicht mit dem Kation **97** befindet.

Für die Entstehung des umgelagerten Alkohols **81** ist das Kation **97** verantwortlich, das entweder direkt aus dem exo-Diazonium-Ion **114x** oder aus **92** generiert werden kann.

Das Verhältnis von **81/83** beträgt 0,11. Dies entspricht ungefähr dem Verhältnis (0,10), das bei der Acidolyse von **51** gefunden worden ist.

Dies läßt sich nun folgendermaßen interpretieren. Die Reaktion der beiden Kationen mit dem Lösungsmittel muß so langsam sein, daß sich ein Gleichgewicht einstellen kann. Der Energiegewinn von 3,6kcal/mol für das Kation **92** ist nicht groß genug, um den Alkohol **83** als einziges Produkt entstehen zu lassen. Da keine Daten über das Verhältnis der intermediär auftretenden Diazonium-Ionen **114n/114x** vorliegen, kann nicht gesagt werden, in welcher Weise die Diazonium-Ionen durch direkte Bildung der Alkohole das Gleichgewicht beeinflussen.

Das Fehlen des endo-Alkohols **82** deutet darauf hin, daß keine verbrückten Strukturen wie bei der Acidolyse vorhanden sind.



Zusammenfassend ist zu sagen, daß durch die Photolyse die Ergebnisse der Acidolyse bestätigt worden sind. Es besteht ein Gleichgewicht zwischen den beiden Kationen **81** und **83**, obwohl das Kation **83** eine um 3,6kcal/mol niedrigere Ringspannung besitzt als das Kation **81**.

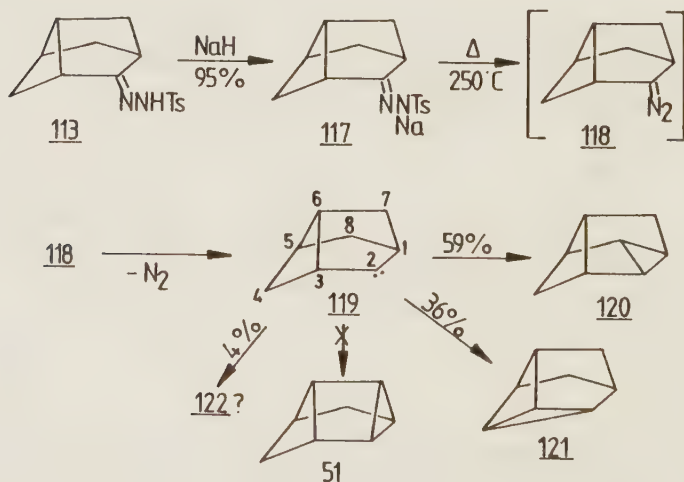
3.4.2. Pyrolyse des Natriumsalzes von **113**⁷⁹⁾

Die Darstellung des Natriumsalzes **117** erfolgte nach den üblichen Methoden durch Versetzen des Tosylhydrazons **113** mit Natriumhydrid in THF. Die Pyrolyse des Natriumsalzes **117** ist in der Literatur schon beschrieben worden⁷⁹⁾.

Bei der trockenen Pyrolyse konnten drei Produkte gefunden werden, von denen zwei anhand von Vergleichssubstanzen identifiziert werden konnten. Die dritte Substanz trat in 4%iger Ausbeute auf, konnte aber wegen der geringen Menge nicht abgetrennt werden.

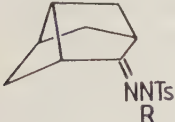
3.4.2.1. Diskussion

Trockene Zersetzung des Natriumsalzes von Tosylhydrazonen führt zu Diazoverbindungen bzw. in einem weiteren Schritt zu Alkylcarbenen. Die intermediär auftretenden Diazoverbindungen lassen sich nur bei genügender Stabilität und niedrigen Thermolysetemperaturen isolieren. Die Pyrolyse von **117** kann anhand des folgenden Schemas diskutiert werden.



Betrachtet man das bei der Pyrolyse entstehende Carben **119** als ein Isopropylcarben¹¹⁷⁻¹²²⁾, so sollte man eine Einschiebung in C-8, C-4 und C-7 erwarten. Tatsächlich wird aber nur eine Einschiebung in C-8 und C-4 beobachtet. Da ausgeschlossen werden kann, daß das unbekannte Produkt **122** ein C-7 Einschiebungsprodukt ist, fehlt die C-7 Einschiebung zum Produkt **51**.

Tabelle 9: Pyrolyse Ergebnisse aus der Literatur⁷⁹⁾

	R	Reakt.bed.	Äq. Base	Temp. °C	120/121	120 + 121
	H	Diglyme, Δ	6 NaOMe	145	1,9	50
	H	Diglyme, Δ	1,25 NaH; 6 NaOMe	145	2,0	24
	H	Ethylenglyk	6 NaOMe	145	22,4	8
	Li	Δ		200	1,6	78
	Li	Δ		160	1,6	76
	Na	Δ		160	1,5	39
	H	Diglyme, Δ	8 Al(i-OPr) ₃	145	18,0	13
	Na	Δ		250	1,6	95
s. exp. Teil	Na	Δ		250	1,6	95

Die gefundenen experimentellen Werte stimmen gut mit den in der Literatur beschriebenen Werten für die trockene Pyrolyse überein. Dabei scheint eine Temperaturerhöhung eine Steigerung der Ausbeute zu bewirken. Bei der alkalischen Thermolyse treten neben den oben beschriebenen Insertionsprodukten auch Methylether auf. Hauptprodukt der trockenen Pyrolyse ist das C-8 Insertionsprodukt **120** mit 59% Ausbeute. Das C-4 Insertionsprodukt **121** liegt mit einer Ausbeute von 36% vor. Der Angriff des Carbens **119** in die γ-C-8 Bindung wird gegenüber der γ-C-4 Bindung bevorzugt. Dies läßt sich mit den Ringspannungen der zu erwartenden Produkte erklären (s. Tabelle 2). Tetracyclus **120** hat mit 74,7Kcal/mol Ringspannungsenergie den niedrigsten Wert und sollte deshalb auch aus energetischen Gründen Hauptprodukt sein. Verbindung **121** hat eine um 8,8kcal/mol höhere Ringspannungsenergie als **120**, scheint aber trotz der erhöhten Ringspannung noch gebildet zu werden. Anders ist es bei der Verbindung **51**, die mit einer Ringspannungsenergie von 88,4Kcal/mol wesentlich ungünstiger ist, so daß eine Insertion in die γ-C-7 Bindung nicht mehr erfolgt.

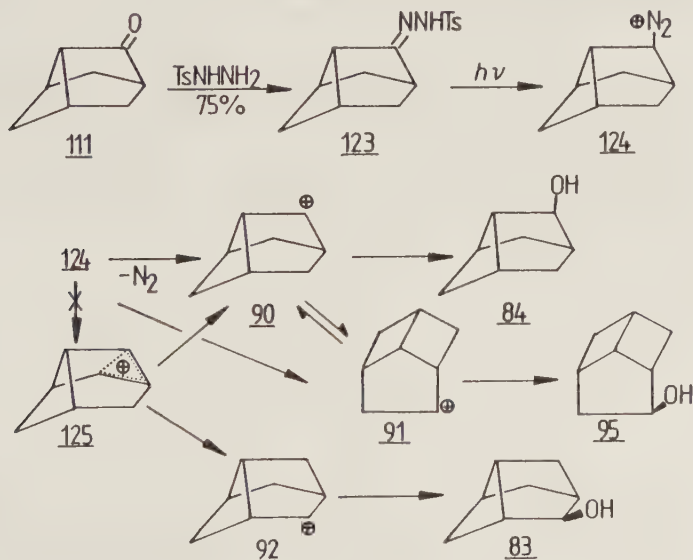
Bei Produkt **122** scheint es sich um ein Nebenprodukt zu handeln, das durch Verunreinigung des Eduktes **117** entstanden sein könnte.

Auch bei der Pyrolyse scheint die Produktbildung durch die Ringspannungsenergie der möglichen Produkte beeinflusst zu werden. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Acidolyse, bei der die Produktbildung durch die Ringspannungsenergie der Kationen beeinflusst wurde.

3.4.3. Photolyse des Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-7-on-tosylhydrazons **123**

Zur Vervollständigung der Ergebnisse wurde die Verbindung **123** den gleichen Umsetzungen unterzogen wie bei der Verbindung **113**.

Zur Darstellung des Tosylhydrazons **123** wurde das Keton **111** unter Säurekatalyse mit Tosylhydrazid in Methanol umgesetzt. Anschließend erfolgte, nach Umkristallisation des Tosylhydrazons **123**, eine Belichtung in 0,2n NaOH. Der Verlauf der Reaktion konnte gaschromatographisch verfolgt werden. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Vergleichssubstanzen. Als Hauptprodukt wurde der Alkohol **84** mit einer Ausbeute von 94,6% ermittelt. Die zweite Substanz mit einer Ausbeute von 3,5% könnte der Alkohol **95** sein.

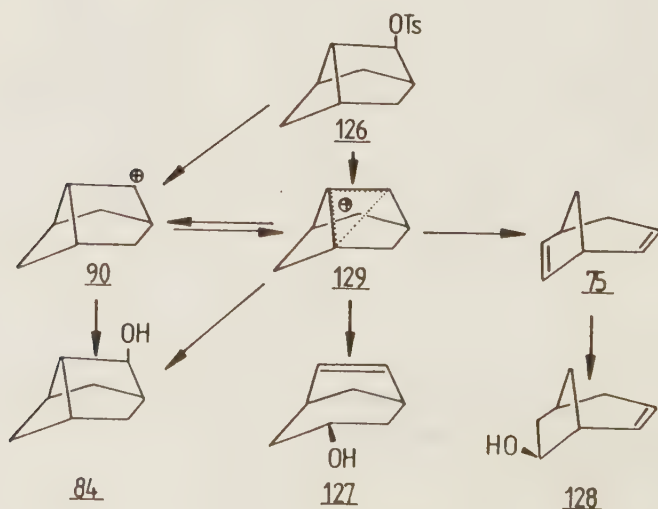


Da die Photolyse im analytischen Maßstab durchgeführt wurde, konnte die Substanz **95** nicht abgetrennt werden. Ein eindeutiger Nachweis der Bildung von **95** liegt demnach nicht vor.

3.4.3.1. Diskussion

Die Photolyse von **123** liefert intermediär das Diazonium-Ion **124**, das hierbei als Racemat anfällt. Das Diazonium-Ion **124** geht unter Stickstoffabspaltung in das Kation **90** über, welches durch Reaktion mit dem Lösungsmittel den Alkohol **84** generiert. Ob der Alkohol **84** auch durch eine Substitutionsreaktion direkt aus dem Diazonium-Ion **124** entsteht, kann nicht gesagt werden, da das Racemat, sowohl des Diazonium-Ions **124**, als auch des Alkohols **84**, gaschromatographisch nicht trennbar ist. Das Vorhandensein der verbrückten Struktur **125** kann ausgeschlossen werden, da der Alkohol **83** nicht gebildet worden ist. Der Alkohol **95** könnte, wie schon bei der Acidolyse von **51** gezeigt, durch Wagner-Meerwein-Umlagerung aus dem Kation **90** unter Beteiligung des Kations **91** gebildet werden. Dagegen spricht die wesentlich höhere Ringspannung des Kations **91** im Vergleich zum Kation **90**. Kation **91** könnte nur direkt aus dem Diazonium-Ion **124** gebildet und durch Reaktion mit dem Lösungsmittel abgefangen werden, ehe eine Umlagerung zum Kation **90** stattfindet.

Monti und Yuan¹⁰⁷ fanden bei der Solvolyse des Tosylats **126** in Essigsäure und in 80%iger Aceton/Wasser Mischung neben dem Alkohol **84** noch zwei weitere Alkohole (**127** und **128**). Die Produkte traten in einem Verhältnis von 10:10:1 auf. Eine mechanistische Untersuchung der Solvolysen ergab eine Beteiligung des verbrückten Kations **129** am Reaktionsablauf.



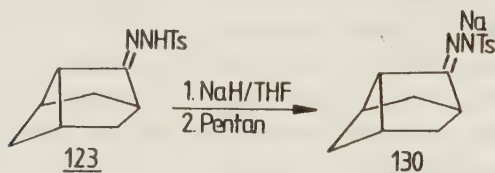
LeBel¹²³⁾ fand heraus, daß nur die Alkohole **84** und **127**, die im Verhältnis von 1:1 auftreten, Produkte der Solvolyse sind. Alkohol **128** entsteht als sekundäres Produkt aus der Solvolyse durch Deprotonierung von **129** zum Dien **75**, das in einer nachfolgenden Protonierung den Alkohol **128** generiert. Ein Auftreten der verbrückten Struktur **129** bei der Photolyse von **123** kann nicht ausgeschlossen werden. Wenn es sich bei der nicht identifizierten Substanz aus der Photolyse um den Alkohol **127** handeln sollte, dann kann das verbrückte Kation **129** nicht produktbestimmend sein, da gleiche Anteile der beiden Alkohole zu erwarten wären. Vielmehr ist es dann wahrscheinlicher, daß der Alkohol **84** direkt aus dem Diazonium-Ion **124** gebildet wird und nur ein Bruchteil der Reaktion über das verbrückte Kation **129** läuft.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß das Hauptprodukt der Photolyse der Alkohol **84** mit 94,6% Ausbeute ist. Ob der Alkohol, der mit 3,5%iger Ausbeute anfällt, der Alkohol **95** oder **127** ist kann nicht mit letzter Sicherheit gesagt werden. Die energetischen Betrachtungen machen die Bildung des Alkohols **95** sehr unwahrscheinlich und erhöhen damit die Wahrscheinlichkeit, mit den oben erwähnten Einschränkungen, der Bildung des Alkohols **127**.

3.4.4.

Pyrolyse des Natriumsalzes von **123**

Durch Umsetzung des Tosylhydrazons **123** mit Natriumhydrid wurde das Natriumsalz **130** in kristalliner Form erhalten.



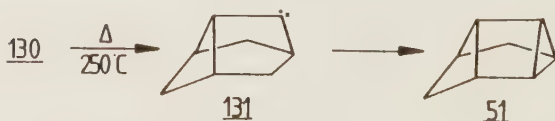
Das getrocknete Salz wurde bei 250°C im Ölpumpenvakuum zersetzt. Die entstehenden Produkte wurden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten nnn Spiralfalle kondensiert. Als einziges Produkt entstand Tetracyclo[3.2.1.0^{2,7}.0^{3,6}]octan **51** in 97%iger Ausbeute. Die Identifizierung erfolgte gaschromatographisch durch Vergleichssubstanzen.

3.4.4.1.

Diskussion

Carbene reagieren bevorzugt intramolekular, wobei die typische 1,2-H-Verschiebung unter Olefinbildung¹²⁴⁾ bei **131** nicht stattfinden kann, da die Ausbildung von Brückenkopfolefinen die Bredt-Regel¹²⁵⁻¹²⁷⁾ verletzen würde. Alternativ erfolgt die Einschiebung in die γ-C-H-Bindung unter Cyclopropanbildung¹²⁸⁾.

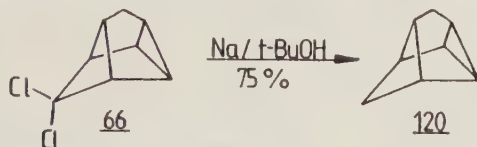
So zeigt **131** ausschließlich die C-H-Insertion zu **51**.



3.5

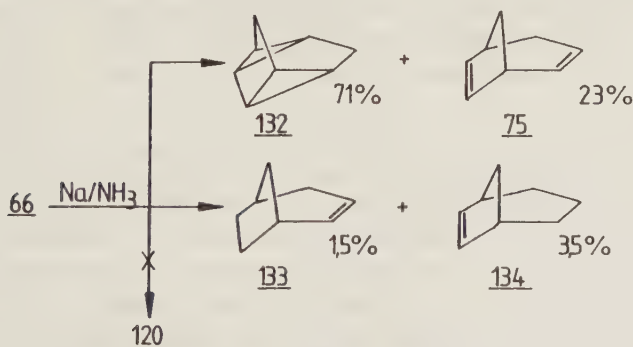
Darstellung des Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octans **120**

Das bei der Darstellung von **51** als Nebenprodukt anfallende Dichlorid **66** konnte durch Reduktion in den Tetracyclus **120** überführt werden. Als Reduktionsmittel wurde eine Lösung von Natrium in tert. Butanol gewählt.

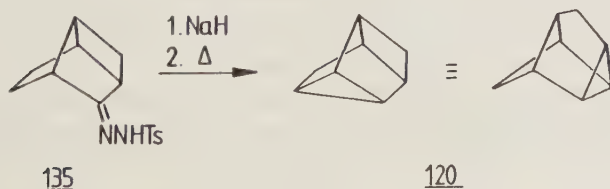


Die Isolierung des Produktes erfolgte gaschromatographisch und die Zuordnung der chemischen Verschiebungen in den Kernresonanzspektren durch Literaturvergleiche⁴⁷⁻⁵²).

Jefford und de los Heros⁴⁹) versuchten durch Umsetzung von **66** unter Birch-Bedingungen zum Tetracyclus **120** zu gelangen. Es wurden 4 Kohlenwasserstoffe isoliert, von denen aber keiner mit dem auf anderem Wege generierten Tetracyclus **120** übereinstimmte.



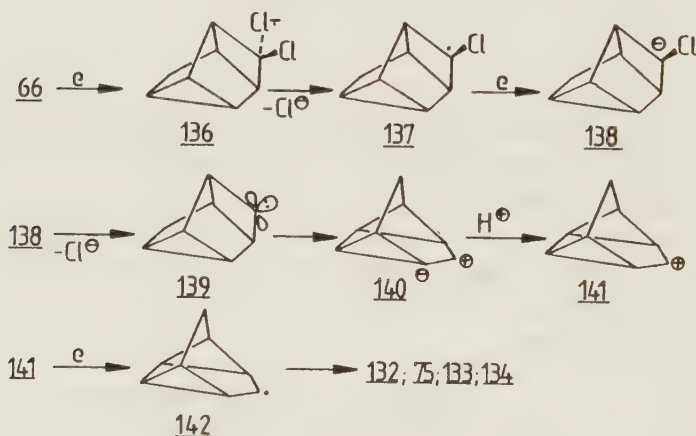
Eine weitere Methode zur Darstellung des Tetracyclus **120** konnte von Goer⁵²⁾ gefunden werden. Pyrolyse des Natriumsalzes von **135** ergab als einziges Produkt den Tetracyclus **120** in guten Ausbeuten.



3.5.1. Diskussion

Durch die Wahl des geeigneten Reduktionsmittels konnte der Tetracyclus **120** in guten Ausbeuten erhalten werden.

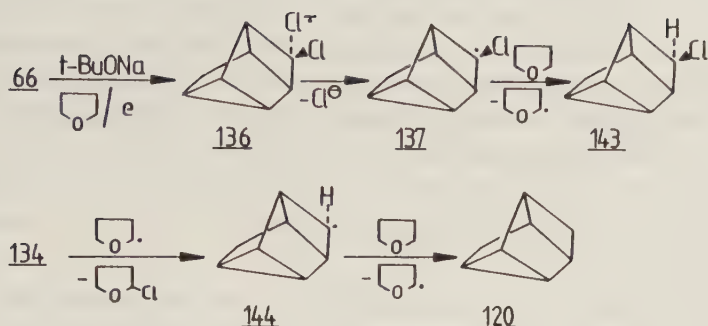
Ein Vergleich der folgenden Schemata zeigt, warum die Reduktion unter Birch-Bedingungen nicht zum gewünschten Erfolg führen konnte.



Reaktion von **66** mit einem Elektron generiert die Verbindung **136**, die unter Chloridabspaltung in die radikalische Zwischenstufe **137** übergeht. Reaktion von **137** mit einem weiteren Elektron führt zum Carbanion **138**, das durch erneute Chloridabspaltung das Carben **139** bildet. Das leere p-Orbital in **139** erleichtert die Umlagerung zum Zwitterion **140**. Protonierung des Zwitterions führt zum Kation **141**, das mit einem weiteren Elektron zum Radikal **142** abreagiert.

Aus **142** wird zu 71% das Homoquadricyclan **132** und zu 23% das Dien **75** gebildet. Die Olefine **133** und **134**, die mit einer Ausbeute von 1,5% bzw. 3,5% entstanden sind, könnten durch Teilreduktion von **75** gebildet worden sein. Eine Besonderheit in dieser mechanistischen Erklärung ist das Zwitterion **140**, das die Grenzstruktur eines anti-Bredt-Kohlenwasserstoffs darstellt. Dieser konnte von Jefford und Mitarb.¹⁴⁹⁾ erzeugt und abgefangen werden.

Ausschlaggebend für die Nichtbildung von **120** ist die Carbenzwischenstufe **139**, die durch das Umlagerungsverhalten das tetracyclische Gerüst von **120** zerstört.



Bei der Umsetzung mit Natrium-tert. butanolat in THF scheint das THF die Funktion eines Protonendonators und Chlorakzeptors zu haben. Durch das Abfangen der radikalischen Zwischenstufe **137** bildet sich kein Carben und es findet keine Umlagerung statt. Elektronenaufnahme von **66** generiert die Verbindung **136**, die unter Chloridabspaltung in die radikalische Zwischenstufe **137** übergeht. Reaktion von **137** mit THF führt zum Monochlorid **143**, das durch erneute Reaktion mit einem α -Tetrahydrofuran-yl-Radikal unter Chlorabspaltung in das Radikal **144** übergeht. Wasserstoffabstraktion von **144** führt zur Verbindung **120**.

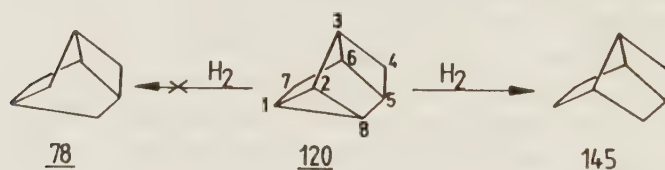
Der dargestellte Vorschlag eines Reaktionsmechanismus scheint eine Möglichkeit zu sein, die Bildung von **120** ohne Umlagerung zu erklären.

3.6. Umsetzungen des Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octans **120**

Im folgenden Kapitel soll das Verhalten des Tetracyclus **120** unter Hydrier- bzw. Acidolysebedingungen untersucht werden. Dabei soll festgestellt werden, ob eine Übereinstimmung mit den bei der Hydrierung bzw. Acidolyse von **51** gewonnenen Ergebnissen besteht.

3.6.1. Hydrierung des Tetracyclus **120**

Die Hydrierung erfolgte im mikropräparativen Maßstab und wurde mit einem Pd/C-Katalysator bei Raumtemperatur und Normaldruck ausgeführt. Von den zwei möglichen Produkten- **78** und **145** - konnte nur **145** als einziges Produkt durch präparative Gaschromatographie isoliert und anschließend charakterisiert werden.



3.6.2. Diskussion

Der Kohlenwasserstoff **78** entstand bei der Hydrierung nicht. Damit wird im Gegensatz zu der Hydrierung von **51** das Produkt mit der höheren Ringspannung gebildet. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, hat der Kohlenwasserstoff **145** eine um 6,8kcal/mol höhere Ringspannung als die Verbindung **78**. Energetische Überlegungen sprechen eindeutig gegen die Bildung von **145**.

Die Bildung von **145** kann vielleicht mit den geometrischen Molekülparametern erklärt werden.

Tabelle 10: Bindungslängen und Bindungswinkel von **120**²⁵⁾

Atome	Bindungslänge (Å°)	Atome	Winkel (°)
C1 - C2	1,5103	C1 - C2 - C8	59,97
C2 - C8	1,5114	C2 - C8 - C1	59,97
C8 - C1	1,5102	C8 - C1 - C2	60,05

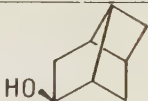
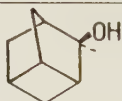
Wie aus Tabelle 10 ersichtlich, unterscheidet sich sowohl die C1 - C2-Bindung, als auch die C8 - C1-Bindung in der Bindungslänge von der C2 - C8-Bindung. Bei der Hydrierung von **120** findet der Angriff bei den kürzeren Bindungen statt, die aufgrund ihrer Kürze einen stärkeren p-Charakter aufweisen, als die C2 - C8-Bindung. Demzufolge ist die unterschiedliche Ringspannung von 6,8kcal/mol nicht produktbestimmend. Ist jedoch der Ringspannungsunterschied so groß wie bei der Hydrierung von **51** (20kcal/mol), so wird der erhöhte p-Charakter als produktbestimmende Komponente verdrängt.

3.6.3.

Acidolyse des Tetracyclus 120

Die Durchführung der Acidolyse erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie bei der Acidolyse von 51. Der Tetracyclus 120 wurde in Dioxan/Schwefelsäure (70/30), wobei die Schwefelsäure eine Säurestärke von 1,0n hatte, bei Raumtemperatur umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch verfolgt und nach beendeter Reaktion erfolgte die Identifizierung der Produkte anhand von Vergleichssubstanzen.

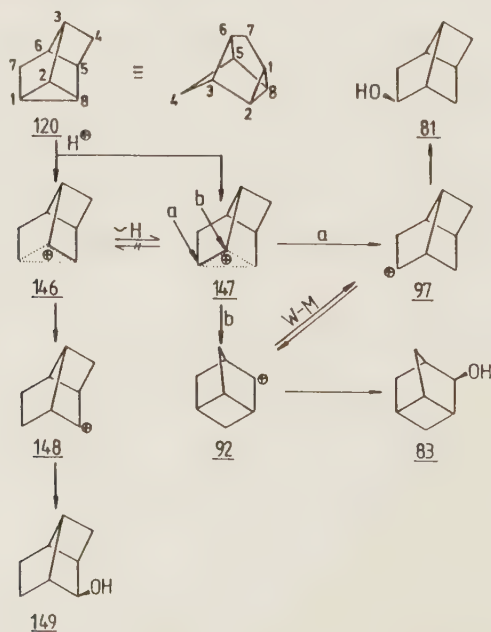
Tabelle 11: Acidolyse von 120

Bedingungen/Produkte %	 <u>81</u>	 <u>83</u>
1,0n H ₂ SO ₄ /Dioxan (30/70) Raumtemperatur, 6 Stunden	19,7	80,3

3.6.4.

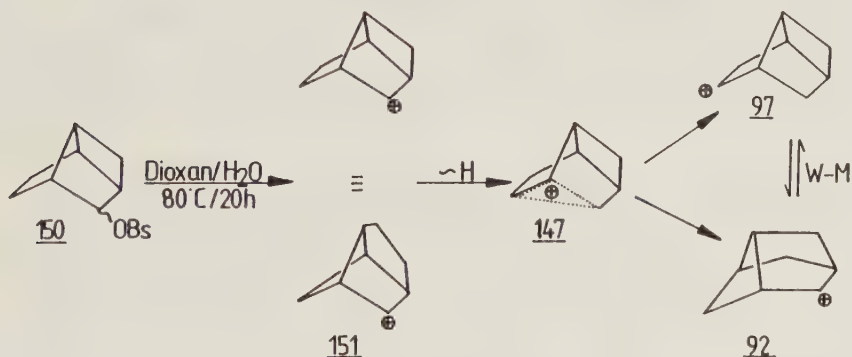
Diskussion

Die Acidolyse läßt sich anhand des folgenden Schemas diskutieren.

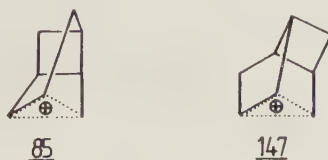


Die Protonierung erfolgt regiospezifisch an C₁ und /oder C₂ unter Ausbildung der verbrückten Struktur **147**. Lokalisierung der Ladung an **a** führt zum Kation **97**, an **b** zum Kation **92**. Wie aus Tabelle 8 ersichtlich, beträgt der Unterschied der Spannungsenergien von **97** und **92** 3,6kcal/mol. Die Kationen **92** und **97** sind dabei als Grenzstrukturen von **147** aufzufassen. Die unterschiedliche Ringspannung führt zu einer unsymmetrischen Verteilung der positiven Ladung in **147** und damit zu einem bevorzugten Angriff des Nucleophils an **b**.

Das Verhältnis von **97/92** beträgt 0,25. Goer^{5,2)} fand bei der Umlagerung des Norborenylkations **151**, durch Solvolyse des Brosylats **150** generiert, ebenfalls



ein Verhältnis der beiden Kationen **97/92** von 0,25. Ein anderes Verhältnis der Kationen konnte sowohl bei der Acidolyse von **51**, als auch bei der Photolyse von **113** gefunden werden. Die Verhältnisse lagen hier bei 0,1. Unterschiedliche Verhältnisse resultieren aus den zwei verschiedenen verbrückten Kationen **85** und **147**. Diese verbrückten Kationen führen zwar zu den gleichen Produkten, zeigen aber unterschiedliche Selektivität.

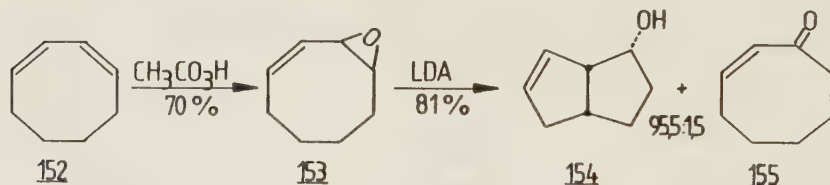


Die 1,8H-Verschiebung von **146** zu **147** verläuft irreversibel, da aus **120** keine Produkte, die sich vom Kation **148** ableiten, erhalten wurden. Die Benachteiligung von **146** als produktbestimmende Zwischenstufe wird durch das Acidolyseergebnis von **120** deutlich. Demnach liegt **146** energetisch wesentlich höher als **147**.

3.7. Darstellung des Tetracyclo[3.2.1.0^{2,4}.0^{3,6}]octans 121

Die Darstellung erfolgte nach einer von Freeman und Ziebarth⁴⁷⁾ durchgeführten ($\pi_2 + \pi_2$)-Cycloaddition¹²⁹⁾ durch Photolyse des Diens **160**.

Monoepoxidation von cis,cis-1,3-Cyclooctadien **152** und anschließende Umsetzung von **153** mit Lithiumdiethylamid generierte den endo-Alkohol **154** durch transannulare Carben- oder Carbenoid-Insertion. Neben dem Alkohol **154** konnten noch Spuren von dem Enon **155** gefunden werden.

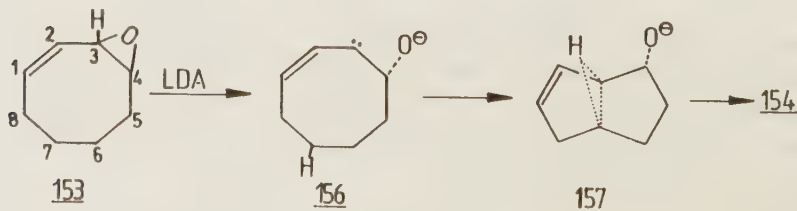


Wie oben erwähnt, wurde **154** durch eine transannulare Insertion gebildet. Transannulare Carben-Insertionen¹³⁰⁾ finden zwischen zwei Reaktionszentren cyclischer Verbindungen statt, die durch mehrere Atome voneinander getrennt sind. Voraussetzung ist, daß sich die reagierenden Zentren in naher räumlicher Nachbarschaft befinden¹³¹⁾. Solche sterisch günstigen Konformationen findet man vor allem bei mittleren Ringen¹³²⁾.

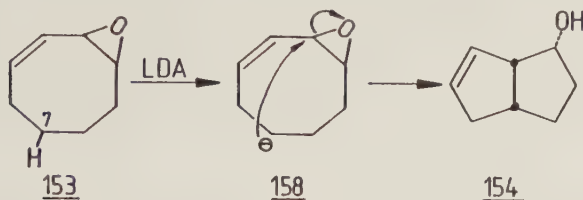
Gewöhnlich wandert ein Wasserstoffatom zwischen den beiden reaktiven Zentren. Es sind jedoch auch transannulare Wanderungen von anderen Gruppen beobachtet worden¹³³⁾.

Die transannulare Wanderung von Wasserstoff kann durch Säuren und Basen katalysiert werden, sie kann aber auch nach einem Radikalmechanismus ablaufen^{134, 135)}.

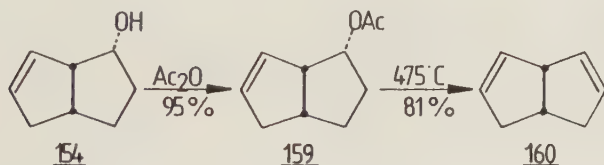
Die Bildung des Alkohols **154** läßt sich durch zwei Mechanismen erklären. In einem Fall abstrahiert die Base (LDA) ein Proton von einem der Epoxid-Kohlenstoffatome. Ringöffnung des Epoxids **153** führt zu dem Carben **156**, das zur Einschlebung in die C-H-Bindung an C-7 befähigt ist. Die Base sollte in erster Linie das Proton an C-3 abstrahieren, da das resultierende Carben stabilisiert wird.



Beim zweiten Mechanismus greift die Base (LDA) im Primärschritt ein Wasserstoffatom an C-7 an. Das hierbei entstehende Carbanion **158** kann durch nucleophile Substitution am Epoxidring die Produkte bilden. Es sollte sich um einen synchronen oder beinahe synchronen Mechanismus handeln.



Die Bildung des Acetats **159** gelang durch Erhitzen des Alkohols **154** mit Essigsäureanhydrid, anschließende Pyrolyse im Quarzrohr bei 475°C generierte das bicyclische Dien **160** in guten Ausbeuten.



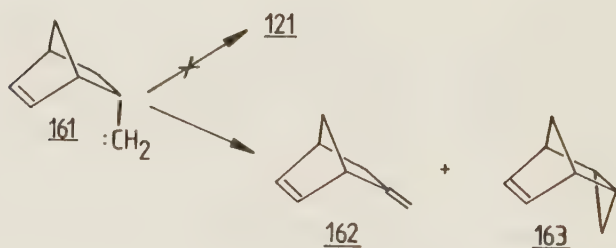
Die Photolyse des Diens **160** wurde in entgastem absolutem Ether durchgeführt, wobei als Strahlenquelle eine wassergekühlte 150W Quecksilberhochdrucklampe verwendet worden ist. Der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch verfolgt und nach beendeter Reaktion wurde das Produkt **121** durch präparative Gaschromatographie isoliert. Die Charakterisierung gelang durch Vergleichsspektren aus der Literatur⁴⁷⁾.



3.7.1. Diskussion

Neben der Möglichkeit die Verbindung **121** durch Pyrolyse von **117** zu generieren, gelingt die Synthese auch durch Photolyse von **160**. Nachteilig wirkt sich bei der Photolyse die geringe Ausbeute aus. Versuche die Ausbeute durch Sensibilisierung mit Aceton oder Benzophenon zu erhöhen, scheiterten. Vielmehr zeigte sich zwar eine Abnahme des Diens **160**, aber eine Bildung von **121** konnte nicht beobachtet werden. Die Ausbeute hätte sicherlich erhöht werden können, wenn man eine Strahlenquelle benutzt hätte, die im Absorptionsmaximum des Diens **160** abstrahlt.

Der Versuch von Freeman und Desai¹³⁶⁾ den Tetracyclus **121** aus dem Carben **161** durch Addition an die Doppelbindung zu generieren, konnte nicht realisiert werden. Sie fanden das 1,2-H-Verschiebungsprodukt **162** und das endo C-3 C-H-Insertionsprodukt **163**.



Zusammenfassend ist zu sagen, daß der Aufbau des tetracyclischen Systems **121** sowohl durch Carbenreaktionen, als auch photolytisch erfolgen kann. Bei beiden Reaktionsarten wäre jedoch eine Erhöhung der Ausbeuten wünschenswert.

3.8.

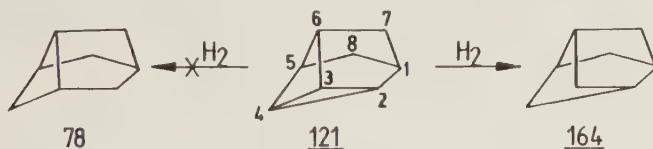
Umsetzungen des Tetracyclus 121

Das Verhalten des Tetracyclus 121 sollte, genau wie bei den isomeren Verbindungen 51 und 120, unter Hydrier- bzw. Acidolysebedingungen untersucht werden. Es sollte dabei gezeigt werden, ob eine Übereinstimmung mit den bei der Hydrierung bzw. Acidolyse von 51 und 120 gewonnenen Ergebnissen besteht.

3.8.1.

Hydrierung von 121

Die Hydrierung erfolgte im mikropräparativen Maßstab und wurde mit einem Pd/C-Katalysator bei Raumtemperatur und Normaldruck ausgeführt. Von den zwei möglichen Produkten - 78 und 164 - konnte nur 164 als einziges entstandenes Produkt durch präparative Gaschromatographie isoliert und anschließend charakterisiert werden. Das Produkt 164 (Bisnoradamantan¹³⁷⁻¹⁴²) konnte in 90%iger Ausbeute isoliert werden.



3.8.2.

Diskussion

Wie schon bei der Hydrierung von 120 beobachtet werden konnte, erfolgte die Bildung von 78 nicht. Damit wird wiederum das Produkt mit der höheren Ringspannung (s. Tabelle 2) gebildet. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, hat der Kohlenwasserstoff 164 eine um 5,65kcal/mol höhere Ringspannung als die Verbindung 78. Energetische Überlegungen sprechen also gegen eine Bildung von 164. Außerdem beträgt die statistische Wahrscheinlichkeit zur Bildung von 78 2:1. Die Bildung von 164 läßt sich vielleicht durch die geometrischen Molekülparameter (Bindungslänge, Bindungswinkel) von 121 erklären.

Tabelle 12: Bindungslängen und Bindungswinkel von 121²⁵⁾

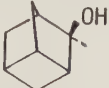
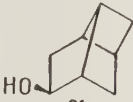
Atome	Bindungslänge (Å°)	Atome	Winkel (°)
C2 - C3	1,5156	C2 - C3 - C4	60,36
C3 - C4	1,4986	C3 - C4 - C2	59,26
C4 - C2	1,5155	C4 - C2 - C3	60,37

Wie aus der Tabelle 12 ersichtlich, sind nicht alle Bindungen des Dreiringes in **121** gleich lang. Bei der Hydrierung von **121** wird die C3 - C4-Bindung gespalten und man erhält **164**. Aber genau die C3 - C4-Bindung unterscheidet sich in der Bindungslänge von den anderen Bindungen. Das Molekül wird also durch die unterschiedlichen Bindungslängen verzerrt. Durch die verkürzte Bindung wird der p-Charakter der Bindung (s. Kapitel 1) verstärkt und es kommt zum bevorzugten Angriff an die C3 - C4 - Bindung. Das heißt, daß die unterschiedliche Ringspannung von 5,65kcal/mol keinen Einfluß auf die Produktbildung hat. Gleiche Ergebnisse konnten bei der Hydrierung von **120** gefunden werden. Bei der Hydrierung von **51** dagegen ist die unterschiedliche Ringspannung (20kcal/mol) produktbestimmend und die kürzeste Bindung wird nicht hydriert.

3.8.3. Acidolyse von **121**

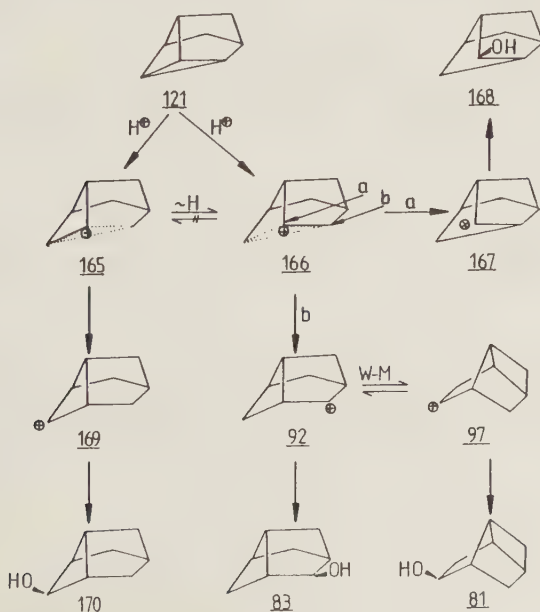
Die Durchführung der Acidolyse erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie bei der Acidolyse von **51** und **120**. Der Tetracyclus wurde in Dioxan/1,0n H_2SO_4 (70/30) bei Raumtemperatur umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch verfolgt und nach beendeter Reaktion wurden die Substanzen im analytischen Gaschromatographen anhand ihrer Retentionszeiten durch Vergleichssubstanzen identifiziert.

Tabelle 13: Acidolyse von **121**

Bedingungen/ Produkte %	 83	168/170 ?	 81
1,0n H_2SO_4 /Dioxan (30/70) Raumtemperatur, 6 Stunden	68,1	24,6	7,3

3.8.4. Diskussion

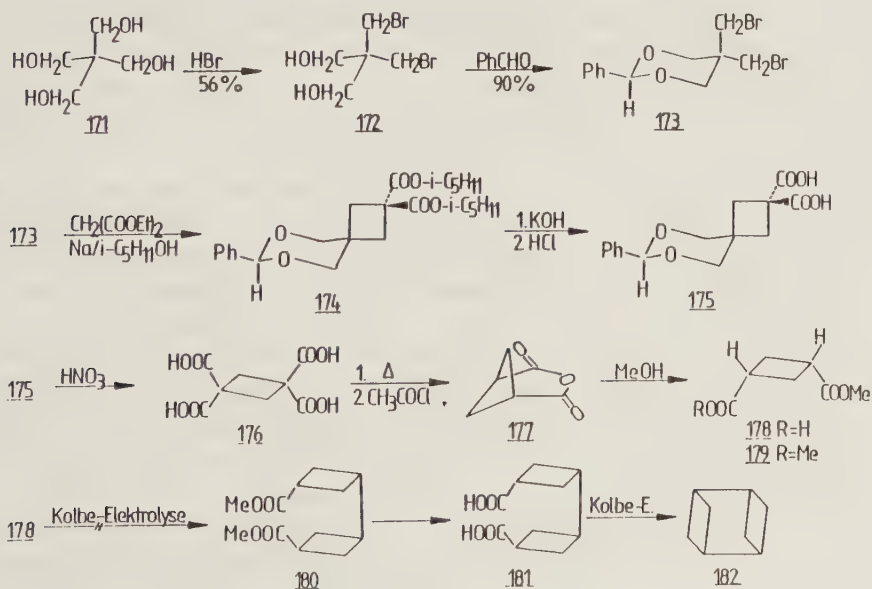
Die Acidolyse läßt sich am besten anhand des folgenden Schemas diskutieren.



Bei der Protonierung können sich die beiden verbrückten Strukturen **166** und **165** ausbilden. Die "klassischen" Äquivalente der verbrückten Struktur **166** sind die Kationen **167** und **92**, das in einer Wagner-Meerwein-Umlagerung das Kation **97** bilden kann. Nucleophiler Angriff bei der verbrückten Struktur **165** oder dem offenen Kation **169** führt zu **170**. Die Produkte **81** und **83**, ausgehend von den Kationen **92** und **97**, konnten identifiziert werden. Ein drittes Produkt, das aufgrund fehlender Vergleichssubstanz nicht identifiziert werden konnte, könnte entweder der Alkohol **168** oder der Alkohol **170** sein. Energetische Betrachtungen der beiden Kationen **167** und **169** führen zu dem Schluß, daß nur das Kation **167** und damit der Alkohol **168** gebildet worden ist. Die Ringspannungsenergie des Kations **167** sollte die gleiche Größenordnung haben wie beim Kation **97** (Vgl. E_s von **145** und **164**). Das Kation **169**, das ein Cyclobutyl-Kation ist, kann aufgrund des kleinen Ringes nur eine weit höhere Ringspannung besitzen und wird deshalb nicht gebildet. Demzufolge sollte die 2,4-H-Verschiebung von der verbrückten Struktur **165** nach **166** irreversibel sein. Wie bei der Acidolyse von **51** findet man ein Gleichgewicht zwischen den Kationen **92** und **97**. Das Verhältnis von **97/92** beträgt 0,11. Das läßt den Schluß zu, daß wenn immer das Kation **97** durch Wagner-Meerwein-Umlagerung aus dem Kation **92** hervorgeht, sich dieses Verhältnis ausbildet.

3.9. Versuch der Darstellung von Tricyclo[3.1.1.1^{2,4}]octan 182

Der Syntheseversuch erfolgte nach den Vorschriften von Allinger und Tusaus¹⁴³⁾ in denen Pentaerythrit 171 durch Umsetzung mit trockenem HBr in Essigsäure in das Dibromid 172 überführt wurde. Acetalisierung mit Benzaldehyd lieferte das Acetal 173 in guten Ausbeuten. Reaktion von 173 mit dem Carbanion des Malonsäurediethylesters und anschließende Umesterung mit Isoamylalkohol generierte die Cyclobutan-Verbindung 174. Hydrolyse und nachfolgende Oxidation von 175 lieferte die Tetracarbonsäure 176, die durch Decarboxylierung und anschließende Umsetzung mit Essigsäurechlorid in das Anhydrid 177 überführt werden konnte. Reaktion des Anhydrids 177 mit Methanol nach Cason¹⁴⁴⁾ ergab in 75%iger Ausbeute den Monomethylester 178, der Dimethylester 179 konnte in 15%iger Ausbeute isoliert werden. Der Versuch den Monoester 178 durch Kolbe-Elektrolyse¹⁴⁵⁻¹⁴⁸⁾ in die Verbindung 180 zu überführen, scheiterte trotz wechselnder Reaktionsbedingungen. Im analytischen Gaschromatogramm konnte eine Vielzahl von Produkten, deren Ausbeuten bei ca. 1-2% lagen, beobachtet werden. Der Syntheseversuch wurde daraufhin abgebrochen.



4. Zusammenfassung

Im Rahmen der Untersuchungen über Hydrier- und Acidolyseverhalten von gespannten Tetracyclen wurden folgende Kohlenwasserstoffe synthetisiert.



51



120



121

Die Synthese der gespannten Kohlenwasserstoffe erfolgte entweder durch intramolekulare Carbeninsertion oder auf dem photolytischen Weg. Ein Nachteil bei den Synthesen war die geringe Ausbeute, so daß die Isolierung nur mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie gelang.

Die Hydrierung der Kohlenwasserstoffe erfolgte in mikropräparativem Maßstab mit einem Pd/C-Katalysator unter Normaldruck und bei Raumtemperatur. Die Isolierung der Produkte gelang wiederum durch präparative Gaschromatographie.

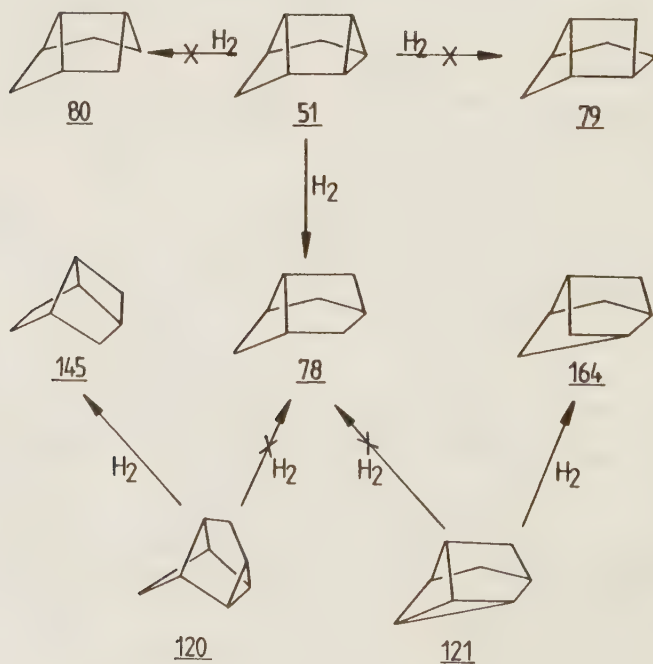
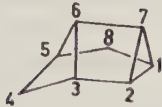
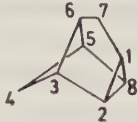
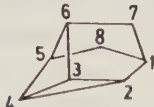


Tabelle 14: Bindungslängen der innermolekularen Cyclopropanringe

					
Atome	(Å°)	Atome	(Å°)	Atome	(Å°)
C1 - C2	1,5191	C1 - C2*	1,5103	C2 - C3	1,5156
C1 - C7	1,5047	C2 - C8	1,5114	C3 - C4*	1,4986
C2 - C7*	1,5188	C1 - C8*	1,5102	C2 - C4	1,5155

Die mit einem * versehenen Bindungen werden bei der Hydrierung gespalten.

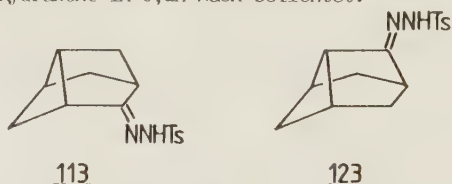
Bei der Hydrierung von **51** wird dasjenige Produkt gebildet, das die geringste Ringspannung aufweist. Die Kohlenwasserstoffe **79** und **80** unterscheiden sich von der Verbindung **78**, die das einzige Produkt bei der Hydrierung ist, in der Ringspannung um 20,6kcal/mol bzw. 19,0kcal/mol. Aus energetischen Gründen hat sich also die Verbindung **78** gebildet. Ganz anders verlaufen die Hydrierungen von **120** und **121**, bei denen im Gegensatz zu **51** die Produkte mit höherer Ringspannung gebildet werden. Die hierbei anfallenden Kohlenwasserstoffe **145** und **164** haben eine um 6,8kcal/mol bzw. 5,65kcal/mol höhere Ringspannung als das noch mögliche Produkt **78**. Würde man nur die Ringspannung als produktbestimmenden Faktor betrachten, könnte man die Bildung von **145** und **164** nicht erklären. Betrachtet man die Bindungslängen in Tabelle 14, so sieht man, daß sowohl bei **120** als auch bei **121** jeweils die kürzeren Bindungen hydriert werden. Verbindung **120** hat sogar eine statistische Wahrscheinlichkeit zur Bildung von **145**, die 2:1 beträgt. Aus Kapitel 1 ist zu entnehmen, daß mit zunehmender Kürze der Bindungen auch ihr p-Charakter und damit die Möglichkeit elektrophiler Additionen erhöht wird. Der elektronische Faktor muß bei den Verbindungen **120** und **121** so groß sein, daß er den Faktor der Ringspannung verdrängt und selbst produktbestimmend wird. Bei Verbindung **51** ist der Faktor der Ringspannung dagegen so groß, daß selbst eine kürzere Bindung nicht hydriert wird.

Bei der Hydrierung traten zwei produktbestimmende Faktoren auf, von denen der eine die Ringspannung der zu erwartenden Produkte ist und der andere durch den verstärkten p-Charakter (Doppelbindungscharakter) der innermolekularen Cyclopropanringbindungen bei den Edukten geprägt wird.

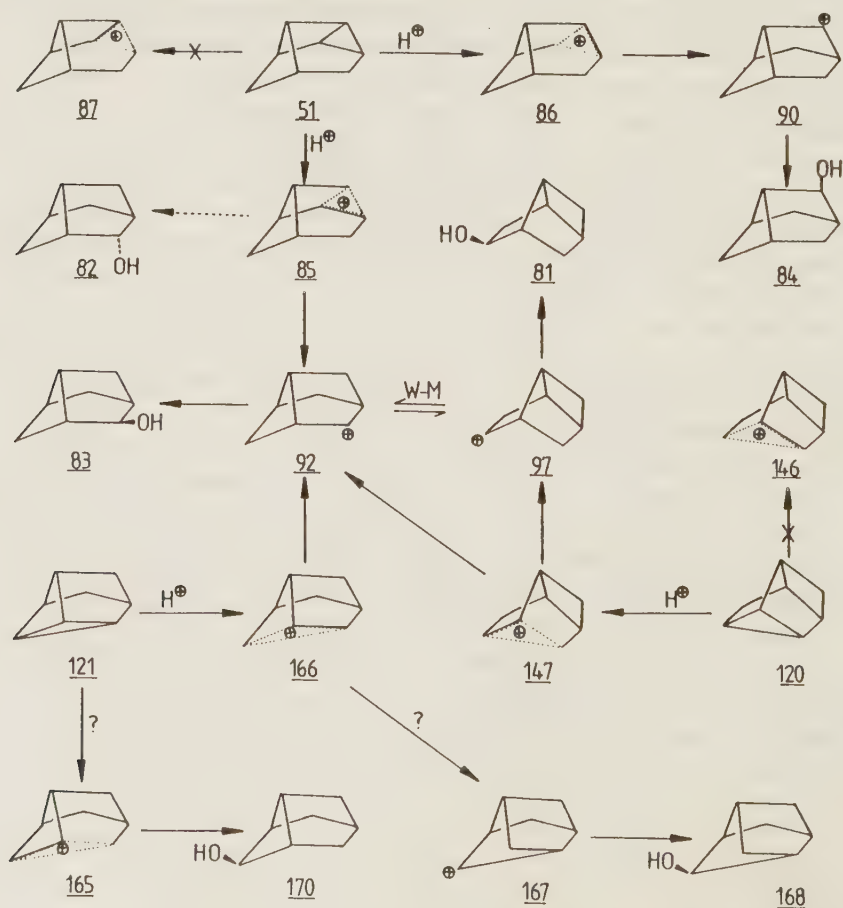
Um genauere Aussagen über die beiden beschriebenen Phänomene machen zu können, bedarf es noch einer Vielzahl von Untersuchungen.

Durch die Acidolyse tetracyclischer Kohlenwasserstoffe der Octan-Reihe sollten Aufschlüsse über den Protonierungsmechanismus und die Natur der entstehenden tricyclischen Carbokationen gewonnen werden.

Zur Bestätigung der bei der Acidolyse gewonnenen Ergebnisse wurden außerdem folgende Tosylhydrazone in 0,2n NaOH belichtet.

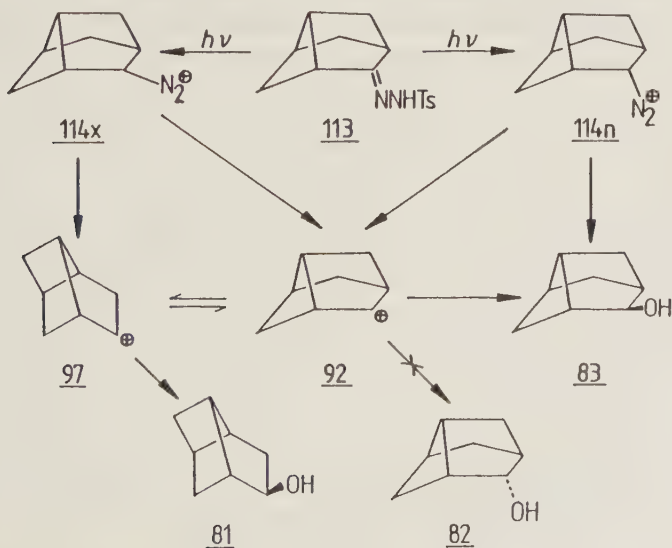


Die Acidolyse der Kohlenwasserstoffe 51, 120 und 121 erfolgte in 1,0n H_2SO_4 /Dioxan (30/70) bei Raumtemperatur. Die Reaktion konnte gaschromatographisch verfolgt werden. Die Identifizierung der Produkte gelang durch Vergleichssubstanzen mit Hilfe des analytischen Gaschromatographen.

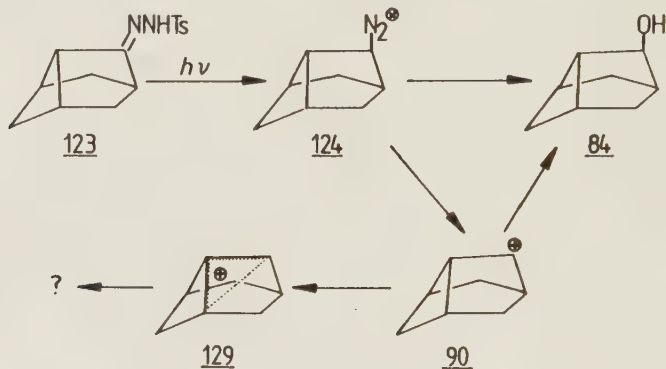


Die Acidolyse von **51** verläuft über die verbrückten Strukturen **85** und **86**. Das verbrückte Kation **87** wird nicht gebildet. Die Generierung des Alkohols **84** erfolgt aus dem Kation **90**, einer Grenzstruktur von **86**. Die verbrückte Struktur **85** führt über die formulierte Grenzstruktur **92** zu den Alkoholen **81** und **83**. Alkohol **81** wird bei der Acidolyse von **51** durch Wagner-Meerwein-Umlagerung der Grenzstruktur **92** erhalten. Die Bildung des endo-Alkohols **82** scheint direkt aus der verbrückten Struktur **85** zu erfolgen, da **82** ausschließlich bei der Acidolyse von **51** ($\cdots$) gefunden wird. Die Acidolyse von **120** und **121** liefert keinen endo-Alkohol.

Die Acidolyse von **120** führt ebenfalls zu den beiden Alkoholen **81** und **83**. Ihre Bildung kann entweder direkt durch nucleophilen Angriff der verbrückten Struktur **147** oder aus dem Wagner-Meerwein-Gleichgewicht von **92** und **97** erfolgen. Ein Ausbilden der verbrückten Struktur konnte nicht beobachtet werden. Auch bei der Acidolyse von **121** konnten die Alkohole **81** und **83** gefunden werden. Ein dritter entstandener Alkohol **168/170** (?) konnte nicht identifiziert werden. Alkohol **83** wird durch nucleophilen Angriff der verbrückten Struktur **166** generiert, während der Alkohol **81** wie bei der Acidolyse von **51** durch Wagner-Meerwein-Umlagerung aus der Grenzstruktur **92** entsteht. Sollte es sich bei dem unbekannten Alkohol um den Alkohol **170** handeln, so würde dies die Bildung einer zweiten verbrückten Struktur **165** bedeuten. Der Alkohol **168** dagegen könnte durch alternativen Angriff des Nucleophils aus **166** generiert werden.



Bei der Photolyse von **113** kann der Alkohol **83** direkt durch invertierende Substitution aus dem endo-Diazonium-Ion **114n** entstehen. Desweiteren kann die Bildung von **83** aus dem Kation **92** erfolgen. Der Alkohol **81** entsteht entweder wie bei den Acidolysen von **51** und **121** durch Wagner-Meerwein-Umlagerung oder direkt aus dem exo-Diazonium-Ion **114x**. Auch bei der Photolyse von **113** wurde der endo-Alkohol **82** nicht gefunden.



Die Photolyse von **123** lieferte als Hauptprodukt den Alkohol **84**, der entweder direkt aus dem Diazonium-Ion **124** oder aus dem Kation **90** gebildet wird. Neben dem Alkohol **84** traten noch geringe Mengen eines nicht identifizierten Alkohols auf. Es kann aber nicht gesagt werden, ob der Alkohol durch eine Verunreinigung oder aus dem Kation **90** durch Ausbilden der verbrückten Struktur **129** gebildet wird.

Tabelle 15: Acidolyse- und Photolyseergebnisse

Vorstufe, Bedingungen		81	82	83	84	81/83
51	H ⁺	6,0	14,2	56,5	23,3	0,10
120	H ⁺	19,7	-	80,3	-	0,24
121	H ⁺	7,3	-	68,1	-	0,10
113	hν	10,5	-	89,5	-	0,11
123	hν	-	-	-	94,6	-
150*	Dioxan/H ₂ O	1,6	-	6,7	-	0,24

* endo- und exo-Brosylat von Dr. B. Goer^{s2)} untersucht

Betrachtet man die Tabelle 15, so findet man für das Verhältnis von **81/83** die Werte 0,11 bzw. 0,25. Der Wert 0,11 resultiert aus der Gleichgewichtseinstellung zwischen den Kationen **92** und **97**, wobei **97** nicht direkt, sondern durch Wagner-Meerwein-Umlagerung gebildet wird. Können jedoch die beiden Alkohole **81** und **83** direkt durch unterschiedlichen Angriff des Nucleophils auf ein verbrücktes Kation entstehen wie bei der Acidolyse von **120**, so findet man ein Verhältnis von 0,25. Das gleiche Verhältnis wurde von Goer bei der Untersuchung des Norborexyl-Kations gefunden.

EXPERIMENTELLER TEIL

5. Geräte und Betriebsbedingungen

5.1 Gaschromatographie

5.1.1. Analytische Gaschromatographie (AGC)

Geräte	: Perkin-Elmer F20, F22; Siemens Sichromat I/II
Trägergas	: Stickstoff (F20, F22) , Wasserstoff (Sichromat I/II) Eingangsdruck 0,5-2,0 bar
Durchfluß	: ca. 1ml/min Teilterverhältnis 1:150
Detektor	: Flammenionisationsdetektor (FID)
Säulen	: Glaskapillarsäulen, Durchmesser 0,23-0,38mm; Länge und Belegungsmaterial sind jeweils angegeben
Integratoren	: Dialog Computing Integrator, Modell 308; Merck/Hitachi D-2000 Chromatointegrator
Injektor- und Detektortemperatur lagen um 20-30°C über der Säulen- temperatur.	

Auswertung der Chromatogramme :

Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben und/oder nach präparativer Abtrennung durch Auswertung spektroskopischer Daten. Die Retentionszeiten wurden vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Peakmaximum gemessen und sind in Sekunden (s) bzw. in Minuten (min) angegeben. Die relativen Peakintensitäten bestimmt man anhand der Peakflächen, die durch elektronische Integration ermittelt wurden.

5.1.2. Präparative Gaschromatographie (PGC)

Geräte : Varian Aerograph 90-P und 920
Trägergas : Stickstoff oder Helium, Durchfluß ca. 120-150ml/min
Detektor : Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Säulen : gepackte Glassäulen, Durchmesser 6-9mm
Trägermaterial Chromosorb-P,
Länge und Belegungsmaterial sowie Säulentemperatur sind
jeweils angegeben

Die Retentionszeiten sind von der Einspritzung bis zum Peakanstieg
angegeben.

5.2. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Pumpen : Milton Roy Laboratory Data Control Constantrimetric
I und II, Knauer HPLC Pump 64, Latex P 400
Detektoren : Differentialrefraktometer von:
Waters, R 410; Melz, LCD 201; Knauer; Latex
Säulen : Si-60 Polygosil 60-5 (Machery & Nagel), Länge 20-30cm
Durchmesser 2,0-2,5cm, Durchfluß jeweils angegeben
Lobar : Glassäulen mit 30cm Länge und 3cm Durchmesser,
gefüllt mit 20-45µm SiO₂ des Typs 254 der Fa. Grace,
Durchfluß 8-12ml/min
Lösungsmittel : jeweils angegeben; die verwendeten Lösungsmittel wurden
destilliert und entgast

5.3. Massenspektrometrie (MS)

Gerät : Varian MAT CH 5

Die Massenspektren wurden in der Regel bei 70eV gemessen. Es sind nur
die charakteristischen Fragmente angegeben bzw. solche, deren Intensi-
tät größer als 10% ist.

5.4. Kernresonanzspektroskopie (NMR)

5.4.1. ^1H -NMR-Spektroskopie

Geräte : Varian T-60 (60MHz)
Bruker WP-80 (80MHz)
Bruker AM-400 (400MHz)

Die verwendeten Lösungsmittel sind jeweils angegeben. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten bezogen auf TMS als inneren Standard aufgeführt. Zur Beschreibung der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet:

s : Singulett	dd : Dublett von Dubletts
d : Dublett	dt : Dublett von Triplets
t : Triplett	m : Multiplett
q : Quartett	k : komplexes Signal, Überlagerung

5.4.2. ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Gerät : Bruker AM-400 (100,6MHz)

Lösungsmittel war entweder CDCl_3 oder C_6D_6 , das auch als innerer Standard diente. Die Multiplizität der Signale wurde mit Hilfe von DEPT-Spektren bestimmt.

5.5. Infrarotspektroskopie (IR)

Gerät : Perkin-Elmer 257 Gitterspektrometer ($4000\text{--}625\text{ cm}^{-1}$),

Flüssige Substanzen wurden als Film zwischen zwei Natriumchlorid-Platten in Reinsubstanz oder als Lösung in Deuteriochloroform/Deuterobenzol gemessen. Bei Feststoffen fertigte man wasserfreie Kaliumbromidpreßlinge an. Es sind jeweils die für die Molekülstruktur charakteristischen Banden in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

5.6. Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Apparatur nach Dr. Tottoli der Firma Büchi oder auf einem Mikroheiztisch nach Kofler bestimmt und sind nicht korrigiert.

5.7. Photolysen

Die Photolysen der Tosylhydrazone wurden mit einem Quarzhochdruckbrenner TQ 150 (150 Watt) der Quarzlampengesellschaft Hanau durchgeführt. Man schob die zu belichtende Lösung (ca. 5-10ml) in einem Quarzreagenzglas über die Lampe und kühlte das Belichtungsgefäß mit einem Thermostaten auf 20°C. Die präparativen photochemischen (2+2)- Cycloaditionen wurden in einer 4l fassenden Unwälzapparatur (Quarz) durchgeführt.

5.8. Pyrolysen

Das Natriumsalz des Tosylhydrazons befindet sich in einer kalten Zone der evakuierten Apparatur, von wo aus es portionsweise auf die heiße Glasoberfläche gerieselt werden kann. Die dabei entstehenden flüchtigen Produkte werden in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff (-196°C) ausgefroren.

6. Versuchsbeschreibungen

6.1. Synthesen und Umsetzungen zu 3.1.

6.1.1. Bicyclo[3.1.1]heptan-2-on 30

6.1.1.1. 4-Hydroxy-cyclohexan-carbonsäure-(1)-ethylester 24

235g (1,41mol) p-Hydroxybenzoesäureethylester wurden in Ethanol gelöst und mit ca. 10 g Raney-Nickel in einem Autoklaven bei 150°C und 150atm H₂ 24 Stunden hydriert. Nach dem Entleeren des Autoklaven konnte das erhaltene Reaktionsprodukt vom Katalysator durch Absaugen über einen Büchner-Trichter abgetrennt werden. Die Belegung des Filterpapiers mit Zellulosepulver erwies sich hierbei als vorteilhaft, da so das Antrocknen des noch reaktiven Katalysators vermieden werden konnte. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotavapor wurde im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 219,7g (90,6%)

Kp.(0,15Torr): 85-88°C (Lit./55/:142-145°C (15Torr))

NMR (80MHz):

δ/ppm	Integral	Form
1,0-2,4	9H	m
1,2	3H	t (7 Hz)
1,18	3H	t (7 Hz)
3,28	1H	s
3,72	1H	m
4,05	2H	q (7 Hz)
4,08	2H	q (7 Hz)



IR (Film): 3360, 2925, 2868, 1720, 1450, 1370, 1235, 1185, 1133, 1115, 1065, 1035, 967, 930, 910, 900, 860, 835, 790

AGC (30m Marlophen 814, 150°C):

t(s) %



943 35,8

954 57,0

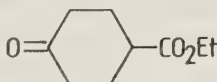
6.1.1.2. 1-Ethoxycarbonyl-cyclohexanon-(4) 25

Zu einer Lösung von 400g (2,32mol) 4-Ethoxycarbonylcyclohexanol 24 in 1,5l Ether wurde unter Eiskühlung innerhalb 3 Stunden eine Lösung von 240g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 1,2l Wasser und 180ml H_2SO_4 konz. zugetropft. Die Reaktionstemperatur sollte dabei 20°C nicht überschreiten. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung noch 12 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Danach trennt man die wäßrige Phase von der organischen Phase ab, extrahiert 4mal mit je 200ml Ether, trocknet die vereinigten org. Phasen über Na_2SO_4 und engt am Rotavapor ein. Nachfolgende Destillation im Ölpumpenvakuum ergab das gewünschte Keton. Ausbeute: 350,5g (88,2%)

Kp. (0,13Torr): $80-85^\circ\text{C}$ (Lit./55/: 158°C (48Torr))

NMR (80MHz):

δ/ppm	Integral	Form
1,25	3H	t (7 Hz)
1,4-3,0	9H	m
4,13	2H	q (7 Hz)



IR (Film): 3525, 3420, 2960, 2890, 1735, 1720, 1460, 1422, 1372, 1334, 1322, 1304, 1260, 1178, 1135, 1032, 950

AGC (41m OV 101, 150°C):



t(min)	%
28,7	96,8

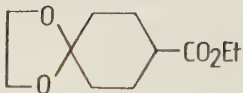
6.1.1.3. 1-Ethoxycarbonyl-cyclohexanon-(4)-ethylenketal 26

320g (1,89mol) Keton 25 in ca. 600ml Benzol wurden mit 121,5g (1,95mol) Ethylenglykol und 570mg p-Toluolsulfonsäure versetzt und 12 Stunden am Wasserabscheider gekocht. Man neutralisierte mit festem Natriumhydrogencarbonat, wusch mit Wasser und trocknete über Calciumchlorid. Es wurde am Rotavapor eingengt und im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 375,4g (93%)

Kp. (0,13Torr): $100-105^\circ\text{C}$ (Lit. /55/: $92-94^\circ\text{C}$ (0,01Torr))

NMR (80MHz):

δ/ppm	Integral	Form	
1,22	3H	(7 Hz) t	
1,4-2,1	9H	m	
3,85	4H	s	
4,08	2H	(7 Hz) q	

IR (Film): 2970, 2944, 2870, 1731, 1460, 1445, 1365, 1342, 1308, 1247, 1184, 1125, 1100, 1025, 1014, 1000, 960, 940, 918, 858

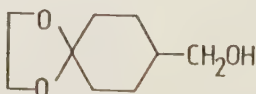
6.1.1.4. 1-Hydroxymethyl-cyclohexanon-(4)-ethylenketal 27

Zu einer Suspension von 17g (0,44mol) LiAlH_4 in 800ml Ether wurde unter Rühren eine Lösung von 169g (0,79mol) 26 in 200ccm Ether so zugetropft, daß die Lösung gelinde siedete. Nach 10 Stunden Kochen unter Rückfluß zerstörte man den Hydridüberschuß (Essigester, Methanol) und tropfte in die siedende Lösung innerhalb von 1,5 Stunden 38g Wasser. Der Niederschlag wurde abgetrennt und in einem Tag mit Ether extrahiert. Die Destillation der vereinigten Etherlösungen ergab ein farbloses Öl, das beim Kühlen erstarrte.

Ausbeute: 123,7g (91%)

Kp. (0,01Torr): 113-116°C (Lit./55/: 107-110°C (0,01Torr))

NMR (80MHz):

δ/ppm	Integral	Form	
1,1-2,1	9H	m	
3,34	2H	br. s	
3,79	1H	s	
3,88	4H	s	

IR (Film): 3410, 2924, 2860, 1728, 1433, 1430, 1374, 1359, 1332, 1312, 1290, 1252, 1206, 1171, 1138, 1106, 1080, 1031, 991, 987, 945, 939, 890, 805, 765, 660

AGC (41m OV 101, 150°C):

t(min)

%

18,5

96,3

6.1.1.5. 1-p-Toluolsulfonyloxymethyl-cyclohexanon-(4)-ethylenketal 28

230g (1,34mol) 27 wurden in 750ml trockenem Pyridin bei -10°C unter Rühren in 2 Stunden portionsweise mit 262,5g (1,38mol) p-Toluolsulfochlorid versetzt. Es wurde noch 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 1,5l konz. HCl und 2Kg Eis gegossen. Nach Ausethern (8x500ml) und Waschen der Etherauszüge mit 2mal je 125ml 10%iger HCl und anschließend mit 3mal je 50ml Natriumhydrogencarbonatlösung sowie Trocknen über Natriumsulfat und Einengen am Rotavapor erhielt man das gewünschte Tosylat als gelblich-braunes, übelriechendes Öl. Dieses Rohprodukt konnte ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt werden.

Ausbeute : 445g Roh (100%)

NMR (80MHz) :

δ/ppm

Integral

Form

1,0-1,85

9H

k

2,41

3H

s

3,85

2H

(6 Hz)

d

3,92

4H

s

7,3

2H

d

7,75

2H

d

} AA'BB'
J = 8,3Hz



IR (Film): 3560, 3060, 2940, 2870, 1928, 1712, 1598, 1492, 1443, 1358, 1308, 1291, 1273, 1250, 1228, 1212, 1189, 1175, 1157, 1110, 1090, 1032, 1019, 994, 960, 944, 911, 894, 842, 814, 786, 702, 690, 675, 663

6.1.1.6. 1-p-Toluolsulfonyloxymethyl-cyclohexanon-(4) 29

440g (1,35mol) 28 wurden in 1,4l Aceton mit 500ml 2n H_2SO_4 versetzt und die Lösung nach 10stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Nach Abziehen des Acetons etherte man 6mal mit je 500ml Ether aus und isolierte nach dem Trocknen über Natriumsulfat und anschließendem Einengen ein im Kühlschrank erstarrendes Öl, das aus Ether/n-Hexan umkristallisiert werden konnte.

Ausbeute : 308,7g (81,6%)

Sm. : 63-64°C (Lit./55/: 63-64°C)

NMR (80MHz):

δ /ppm	Integral	Form
1,0-2,4	9H	k
2,48	3H	s
3,96	2H	d (6 Hz)
7,43	2H	d
7,78	2H	d } AA'BB' J = 8,3Hz



IR (KBr): 3420, 2940, 2860, 1930, 1714, 1597, 1495, 1445, 1430, 1420, 1395, 1348, 1331, 1321, 1310, 1292, 1282, 1245, 1191, 1176, 1122, 1094, 1083, 1018, 1010, 982, 940, 922, 836, 814, 790, 751, 705, 652

6.1.1.7. Bicyclo[3.1.1]heptan-2-on 30

Zunächst mußte die für die Umsetzung benötigte Base, Natrium-bis-trimethylsilyl-amid, hergestellt werden.

Dazu wurden 27g (0,93mol) Natriumamid in einer Trockenbox mit 300ml trockenem Benzol versetzt. Unter N_2 -Schutzgas wurde anschließend 146ml (0,7mol) Hexamethyldisilazan zugegeben und unter Rühren solange zum Rückfluß erhitzt, bis sich kein NH_3 -Gas mehr entwickelte (ca. 20 Stunden). Nun wurde die abgekühlte Lösung mit 600ml trockenem Benzol verdünnt.

und zum Absetzen des nicht umgesetzten Natriumamids stehengelassen.

Die überstehende Lösung von $\text{Na}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ wurde dann direkt zur Synthese verwendet.

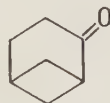
Dazu wurde diese Lösung mit Hilfe einer Spritze durch ein Septum in ein Reaktionsgefäß überführt. Unter N_2 -Schutzgas wurde dann in der Siedehitze eine Lösung von 83g (0,29mol) 29 in 1,5l trockenem Benzol innerhalb von 4 Stunden zugetropft. Diese Mischung wurde noch weitere 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung auf eine Mischung aus 4,5l Eiswasser und 220 ml Eisessig gegossen und gut durchgerührt. Die Benzolphase wurde abgetrennt, mit 2mal je 300ml Natriumhydrogencarbonatlösung, anschließend mit 500ml ges. NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Durch Destillation über eine Füllkörperkolonne mit Kolonnenkopf (Teilungsverhältnis ca. 1:5) wurde bis auf etwa 80ml eingengt und anschließend kurzwegdestilliert.

Ausbeute : 20,9g (64,3%)

Kp. (60Torr): 101°C (Lit./55/: 81°C (15Torr))

NMR (80MHz):

δ/ppm	Integral	Form
1,5-1,8	2H	k
1,8-2,2	2H	k
2,25-2,9	6H	k



IR (Film): 3480, 2939, 2865, 1720, 1453, 1440, 1340, 1320, 1305, 1260, 1240, 1215, 1180, 1115, 1090, 1070, 1035, 965, 930, 895, 854, 817, 790, 720

AGC (30m Marlophen 814, 100°C):

t(s)	%
784	97,3



6.1.1.1'. 1,5-Hexadien-3-ol **36**

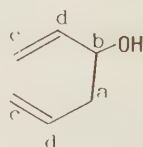
Zu einer Suspension von 135g (5,54mol) Magnesiumspänen in absolutem Ether wurden innerhalb von 3 Stunden 309,7g (2,56mol) 3-Brompropen in 1,5l absolutem Ether getropft. Anschließend erhitzte man 1 Stunde unter Rückfluß, gab dann innerhalb von 2 Stunden 92,2g (1,65mol) frisch destilliertes Acrolein zu und ließ über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionsmischung wurde auf 1,5l Eiswasser gegossen und anschließend vom überschüssigen Magnesium abdekantiert. Unter Kühlung wurden dann 200ml 30%ige Schwefelsäure zugesetzt. Die anfallende wäßrige Phase wurde abgetrennt und 4mal mit je 300ml Ether extrahiert. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ wurde der Ether am Rotavapor abgezogen und der Rückstand über eine 18cm Vigreux-Kolonne destilliert.

Ausbeute : 123,5g (75,8%)

Kp. (50Torr): 61-63°C (Lit./67/: 62-65°C (50Torr))

NMR (60MHz):

δ /ppm	Integral	Form	J (Hz)
2,3	2H (a)	t	$J_{ab} = 6,0$
3,45	1H (OH)	s	
4,10	1H (b)	q	$J_{ba} = 6,0$
4,8-5,4	4H (c)	k	
5,8	2H (d)	k	



IR (Film): 3600-3100, 3080, 3005, 2980, 2930, 2900, 1640, 1430, 990, 920

AGC (30m Marlophen 814, 55°C):	t(min)	%
	12,3	96,5

6.1.1.2'. 1,5-Hexadien-3-on **37**

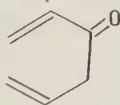
Zu einer Lösung von 110g (1,12mol) 1,5-Hexadien-3-ol **36** in 1l Aceton wurden bei 0-10°C 350ml Jones-Reagenz getropft. Nach einstündigem

Rühren bei Raumtemperatur gab man 8g Natriumhydrogensulfit zu und neutralisierte die Reaktionsmischung durch Zugabe von festem Natriumhydrogencarbonat. Es konnte vom Feststoff abdekantiert werden. Dieser wurde mehrfach mit Pentan gewaschen, wobei die Vereinigung mit der abdekantierten Lösung eine Phasentrennung bewirkte. Die abgetrennte wäßrige Phase wurde 3mal mit je 100ml Pentan extrahiert und die gesamte org. Phase mit ges. NaCl-Lösung neutral gewaschen. Anschließend wurde sorgfältig über MgSO_4 getrocknet. Auf eine Isolierung des leicht polymerisierenden Ketons wurde verzichtet.

AGC (30m Marlophen 814, 55°C):

t(min)

%



7,2

98

6.1.1.3'. Bicyclo[2.1.1]hexan-2-on 38

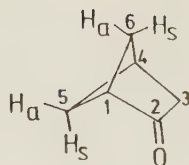
Die unter 6.1.1.2'. erhaltene Rohlösung von 37 wurde in einer 4l Umwälzapparatur 4 Tage lang bestrahlt, wobei der Reaktionsverlauf gaschromatographisch verfolgt wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel über eine 18cm Vigreux-Kolonne abdestilliert und der verbleibende Rückstand kurzwegdestilliert. Die Reinigung des Ketons erfolgte über das Bisulfit-Addukt 38', indem man das Destillat unter Eiskühlung zu einer Mischung aus 520g Natriumhydrogensulfit, 500ml Wasser und 160ml Ethanol gab. Man ließ über Nacht stehen, brachte den ausgefallenen Niederschlag mit Wasser in Lösung und extrahierte 3mal mit je 100ml Ether. Anschließend wurde die wäßrige Phase durch die Zugabe von 500ml 10%iger NaOH stark alkalisch gemacht und 8mal mit je 100ml Pentan extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel über eine 18cm Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand kurzwegdestilliert.

Ausbeute: 53,2g (49,8%)

Kp. (50Torr): 58°C (lit./67/: 60°C (50Torr))

NMR (80MHz):

δ/ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,55	2H	dd*	$\text{H}_{5s}, \text{H}_{6s}$
2,0-2,3	4H	k	$\text{H}_3, \text{H}_{5a}, \text{H}_{6a}$
2,8	2H	k	H_1, H_4



*formal, neuere NMR-Untersuchungen (Dissertation U. Mrotzek) zeigen, daß es sich hier um ein Signal höherer Ordnung handelt

IR (Film): 2980, 2950, 2920, 2880, 1750, 1420, 1290, 1270, 1230, 1155, 1135, 1060, 1015, 865, 805, 755

AGC (30m Marlophen 814, 55°C):	t(min)	%
	14,4	97,4

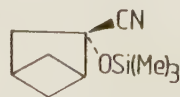
6.1.1.4'. 2-Cyano-bicyclo[2.1.1]hexan-2-trimethylsilylether 41

40,5g (0,42mol) Bicyclo[2.1.1]hexan-2-on 38 wurden mit 0,4g (1,25mmol) Zinkiodid versetzt, anschließend tropfte man zu dieser Mischung 45,4g (0,46mol) Trimethylsilylcyanid. Die Reaktionsmischung erwärmte sich dabei und der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch verfolgt. Nach 6 Stunden konnte die Reaktion als beendet bezeichnet werden. Es wurde vom Zinkiodid abfiltriert und am Rotovapor eingedunstet. Das anfallende Rohprodukt wurde nicht weiter aufgearbeitet und so für die nächste Reaktion eingesetzt.

Ausbeute : 78g Roh (95,2%)

NMR (80MHz):

δ/ppm	Integral	Form	
0,31	9H	s	
1,4	2H	dd*	
1,8	2H	k	
2,25	1H	m	
2,5	2H	k	
2,75	1H	dt	$J = 7,0/2,5 \text{ Hz}$



IR (Film) : 2980, 2950, 2930, 2895, 2240, 1420, 1285, 1270, 1250, 1230, 1160, 1145, 1135, 1060, 1015, 860, 815, 755

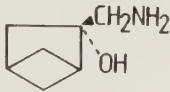
AGC (96m OV 101, 160°C):	t(min)	%
	24,3	95,4

6.1.1.5'. 2-Aminomethyl-bicyclo[2.1.1]hexan-2-ol 42

Zu einer Lösung aus 78g Rohprodukt 41 in 2l absolutem Ether gab man unter Rühren 24,3g (0,64mol) LiAlH₄ und rührte danach noch 12 Stunden bei Raumtemperatur weiter. Anschließend wurde vorsichtig mit Wasser hydrolysiert. Die Etherphase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase 4mal mit je 50ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die kombinierten org. Phasen wurden am Rotavapor eingengt und der hygroskopische feste Rückstand charakterisiert.

Ausbeute : 35,6g (67,7%)

NMR (80MHz):

δ/ppm	Integral	Form	
1,15	1H	m	
1,55	3H	k	
1,69	2H	k	
1,95	3H	br s	
2,35	2H	m	
2,85	2H	d J = 5,5 Hz	

IR (KBr) : 3325, 3010, 2980, 2930, 2880, 1610, 1420, 1380, 1285, 1260, 1250, 1230, 1160, 1100, 1085, 1060, 1015, 965, 860, 820, 755

6.1.1.6'. Bicyclo[3.1.1]heptan-2-on 30 (s. 6.1.1.7.)

35,6g (0,28mol) des 2-Aminomethyl-bicyclo[2.1.1]hexan-2-ols 42 wurden in 800ml einer 10%igen Essigsäure gelöst und auf 0°C abgekühlt. Danach wurde eine Lösung aus 24,9g (0,37mol) Natriumnitrit in 700ml Wasser

innerhalb 3 Stunden zugetropft und anschließend die Kühlung entfernt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde die Lösung unter Kühlung mit einer 15%igen KOH alkalisch gemacht und mit 3mal je 100ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. NH_4Cl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und am Rotavapor eingedunstet. Anschließende Destillation über eine 30cm Vigreux-Kolonne ergab ein Keton, das in seinen Eigenschaften mit dem Bicyclo[3.1.1]heptan-2-on **30** aus 6.1.1.7. übereinstimmt.

Ausbeute : 19,8g (82,2%)

AGC (30m Marlophen 814, 100°C):	t(s)	%
	784	97,3

Die Bildung des Bicyclo[3.1.1]heptan-3-ons **43** konnte nicht beobachtet werden.

6.2. Synthesen und Umsetzungen zu 3.2.

6.2.1. Tetracyclo[3.2.1.0^{2,7}.0^{3,6}]octan 51

6.2.1.1. Bicyclo[3.1.1]heptan-2-on-tosylhydrazon 44

Eine Lösung von 25,5g (0,23mol) Bicyclo[3.1.1]heptan-2-on **30** in 100ml abs. Benzol wurde unter Rühren mit einer Lösung aus 45g (0,24mol) p-Toluolsulfonsäurehydrazid in 20ml Eisessig versetzt. Nach 10 Minuten fiel ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert und 2mal aus Ethanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 54,2g (84%)

Sm (Ethanol): 206-208°C (Lit./55/: 206-208°C)

NMR (80MHz, D₆-DMSO):

δ/ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,3	2H	m	H _{6s} , H _{7s}
1,85	2H	m	H _{6a} , H _{7a}
2,35	3H	s	CH ₃
2,5-2,85	6H	k	H ₁ , H ₃ , H ₄ , H ₅
7,35	2H	d }	AA'BB'
7,75	2H	d }	J = 8,0 Hz
9,85	1H	s	NH



IR (KBr) : 3600-3300, 3240, 2980, 2950, 2880, 1640, 1600, 1400, 1340, 1325, 1300, 1190, 1175, 1095, 1075, 1030, 1025, 995, 935, 825, 765, 670

6.2.1.2. Bicyclo[3.1.1]heptan 45

1,0g (3,5mmol) Bicyclo[3.1.1]heptan-2-on-tosylhydrazon **44** wurden zusammen mit 0,86g (13,7mmol) NaCNH₃ und 170mg p-Toluolsulfonsäure in 15ml DMF/Sulfolan (1:1) für 1 Stunde auf 110°C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde 4mal mit je 100ml Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und durch präparative Gaschromatographie aufgearbeitet. Ausbeute : 0,29g (77%)

FGC (4,5m Carbowax + KOH, 36°C): t(min)

22,5

AGC (96m OV 101, 80°C):

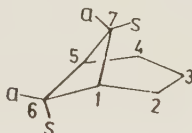
t(min)

%

27,6

96,9

NMR (80MHz):



δ /ppm	Integral	J(Hz)	Form	Zuordnung
1,3	2H	$J_{6sa} = J_{7sa} = 6,0$ $J_{bs1} = J_{6s5} = J_{7s1} =$ $J_{7s5} = 2,6$	dd	H_{6s}, H_{7s}
1,75	6H		m	H_2, H_3, H_4
2,00	2H		k	H_{6a}, H_{7a}
2,3	2H		m	H_1, H_5

IR (Film): 2980, 2948, 2874, 2868, 1475, 1453, 1440, 1340, 1300, 1235, 1190, 1175, 1100, 1075, 1030, 935, 820

6.2.1.3. Bicyclo[3.1.1]hept-2-en 48

0,95g (23,8mmol) einer 60%igen NaH-Dispersion in Paraffinöl wurden in 15ml absolutem Tetrahydrofuran eingetragen und mit 6g (21,5mmol) Bicyclo[3.1.1]heptan-2-on-tosylhydrazon 44 versetzt. Das Natriumsalz von 44 fiel spontan aus. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt, der Niederschlag abgenutscht, mit Pentan gewaschen, im Ölpumpenvakuum getrocknet und sofort weiter pyrolysiert.

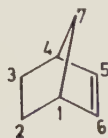
Das trockene Natriumsalz von 44 wurde mit Hilfe eines Feststoffdosierers in einen auf 300°C erwärmten Kolben überführt, wobei alle flüchtigen Pyrolyseprodukte mit Hilfe einer Ölpumpe abgezogen und in einer Kühlfalle (fl. N₂) ausgefroren wurden.

Ausbeute : 1,79g (95,8%)

AGC (30m Marlophen 814, 75°C):	t(s)	%
Bicyclo[2.2.1]hept-2-en 46	182	1,2
Tricyclo[2.2.1.0 ^{2,6}]heptan 47	193	3,7
Bicyclo[3.1.1]hept-2-en 48	199	85,6
Tricyclo[3.1.1.0 ^{2,7}]heptan 49	207	8,0

Das Substanzgemisch konnte durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt werden.

PGC (4,5m OV 101, 70°C):	t(min)	%
46	55	97,5
48	66,5	96,3
47	73,5	96,8
49	80	95,9



NMR (80MHz) :

δ/ppm	Integral	Form	Zuordnung
0,95	2H	k	$\text{H}_{2n}, \text{H}_{3n}$
1,06	1H	k	H_{7s}
1,32	1H	k	H_{7a}
1,53	2H	k	$\text{H}_{2x}, \text{H}_{3x}$
2,29	2H	quintett	H_1, H_4 (J = 2Hz)
5,96	2H	t	H_5, H_6 (J = 2Hz)

IR (CCl₄) : 3050, 2970, 2910, 2860, 1450, 1330, 1250, 1120, 900, 870

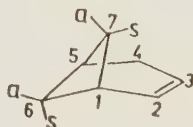
NMR (80MHz) :

δ/ppm	Integral	Form	Zuordnung
0,95	3H	s	$\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_6$
1,18	6H	m	$\text{H}_3, \text{H}_5, \text{H}_7$
1,90	1H	m	H_4



IR (Film): 3040, 3010, 2990, 2950, 2860, 1460, 1410, 1370, 1320, 1280, 1260, 1170, 1150, 1095, 1055, 1015, 980, 930, 880, 815

NMR (400MHz) :



δ/ppm	Integral	J (Hz)	Form	Zuordnung*
1,35	2H	$J_{6s6a} = J_{7s7a} = 8,1$	m	$\text{H}_{6s}, \text{H}_{7s}$
2,15	2H	$J_{6a6s} = J_{7a7s} = 8,1$ $J_{6a1} = J_{7a1} = 5,5$ $J_{6a2} = J_{7a2} = 0,8$	dtd	$\text{H}_{6a}, \text{H}_{7a}$
2,38	2H	$J_{42} = 2,0$ $J_{43} = J_{45} = 2,9$	dt	H_4
2,44	1H	$J_{15} = 5,5$ (w) $J_{13} = 1,0$ $J_{12} = 6,5$ $J_{16a} = J_{17a} = 5,5$	dqd	H_1
2,65	1H	$J_{51} = 5,5$ (w) $J_{53} = 2,0$ $J_{54} = 2,9$	qtd	H_5
5,50	1H	$J_{32} = 8,8$ $J_{31} = 1,0$ $J_{34} = 2,9$ $J_{35} = 2,0$	br. dtdd	H_3
6,32	1H	$J_{21} = 6,5$ $J_{23} = 8,8$ $J_{24} = 2,0$ $J_{26a} = J_{27a} = 0,8$	ddt	H_2

* Die Zuordnung erfolgte nach einer Arbeit von M. Christl und Mitarb.¹⁵⁰⁾

IR (CDCl₃) : 3050, 2980, 2940, 2900, 2880, 2850, 1635, 1440, 1340, 1235, 1190, 1100, 1070, 820

NMR (400MHz) :



δ/ppm	Integral	Form	J (Hz)
1,04	1H	ddd	1,0/2,5/9,5
1,28-1,43	3H	k	
1,5-1,62	1H	qm	9,5
1,88-1,97	2H	k	
2,12-2,22	2H	k	
2,3-2,38	1H	m	

IR(CDCl₃): 3040, 2980, 2940, 2860, 1320, 1300, 1260, 1220, 1150, 1120, 1100, 1070, 1015, 980, 930, 880, 820

6.2.1.4. 3,3-Dibrom-tricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan 50

Zu 10g (106mmol) Bicyclo[3.1.1]hept-2-en **48** und 180mg Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBA) in 50ml Bromoform tropfte man unter Außenkühlung mit Wasser 45ml einer 50%igen NaOH so zu, das die Reaktionstemperatur bei ca. 40-45°C lag. Die Reaktionsmischung wurde anschließend noch 3 Tage bei 40°C kräftig gerührt. Danach wurde die Mischung auf 120ml Wasser gegossen, die org. Phase abgetrennt und die wäßrige Phase 3mal mit je 25ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Wasser, ges. NaCl-Lösung und dann wieder mit Wasser neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotavapor eingeeengt. Der Rückstand wurde einer Kurzwegdestillation unterzogen und aus dem Destillat konnte durch HPLC das Produkt isoliert werden.

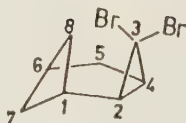
Ausbeute : 14,9g (53%)

HPLC (MeOH/H₂O 9:1; 4ml/min) t(min)

23

AGC (20m OV 101, 140°C):	t(min)	%
	13,3	98,0

NMR (400MHz + COSY):



δ /ppm	Integral	J(Hz)	Form	Zuordnung
1,2	1H	8,7	t	H _{7s}
1,59	1H	1,8; 6,5; 11,0	dtd	H _{8a}
1,8-1,88	2H		k	H ₄ , H _{5n}
2,01-2,07	1H	8,7; 5,5	dt	H _{7a}
2,12-2,21	2H		k	H ₂ , H ₆
2,2-2,28	1H		m	H _{5x}
2,35	1H	8,7; 11,0	dd	H _{8s}
2,71	1H	5,5	quintett	H ₁

¹³C - NMR (CDCl₃) 100,6MHz + DEPT + CH-Korrelation :

δ /ppm	C-Typ	Zuordnung
24,87	tert.	C ₄
27,24	sek.	C ₅
27,84	sek.	C ₈
32,08	tert.	C ₆
33,56	tert.	C ₁
35,75	sek.	C ₇
35,87	tert.	C ₂
42,68	quart.	C ₃

IR (Film): 3030, 2980, 2960, 2880, 2850, 1450, 1430, 1350, 1335, 1260, 1170, 1085, 1050, 1015, 980, 940, 845, 770, 725, 690

6.2.1.5.T Tetracyclo[3.2.1.0^{2,7}.0^{3,6}]octan 51

Man löste 3g (11,3mmol) Dibromid 50 in 30ml abs. Ether und tropfte unter Stickstoff 30ml einer 0,5M Lösung von Methyllithium in Ether bei 0°C hinzu. Es wurde 4 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt, mit Wasser hydrolysiert und die Phasen getrennt. Die etherische Phase trocknete man über Na₂SO₄ und engte über eine 30cm Vigreux-Kolonne ein.

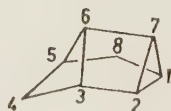
AGC (96m OV 101, 130°C):	t(min)	%
Tetracyclo[3.2.1.0 ^{2,7} .0 ^{3,6}]octan 51	18,9	26,2
Tricyclo[4.1.1.0 ^{2,4}]octan 52	19,3	7,9
exo-3-Methyl-tricyclo[4.1.1.0 ^{2,4}]octan 53	21,9	12,8
3,3-Dimethyl-tricyclo[4.1.1.0 ^{2,4}]octan 54	28,1	23,8
exo-3-Brom-tricyclo[4.1.1.0 ^{2,4}]octan 55	46,2	5,2
exo-3-Iod-tricyclo[4.1.1.0 ^{2,4}]octan 56	67,7	12,6

Die Substanzen konnten durch präparative Gaschromatographie abgetrennt und anschließend charakterisiert werden.

PGC (2,5m SE 30, 95°C, He):	t(min)	% (Reinheit)
52	38	95,4
51	40	95,5
53	62	97,3
54	100	94,9

PGC (1m OV 101, 130°C; He):	t(min)	% (Reinheit)
55	13	95,7
56	18	91,7

NMR (400MHz; C₆D₆):



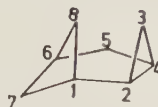
δ /ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
1,07	1H1H1H	br. d	$J_{11s/1a} = 10,5$	H _{1s}
1,59	1H	tm	$J_{17} = 5,0$	H ₁
1,62-1,71	2H	k	$J_{8n/8x} = 11,8$ $J_{27} = 5,0$ $J_{23} = 3,0$	H _{8n} , H ₂
2,1	1H	dt	$J_{76} = 3,0$ $J_{72} = 5,0$ $J_{71} = 5,0$	H ₇
2,15-2,18	2H	k		H _{1a} , H _{8x}
2,52	1H	m		H ₅
2,67	1H	ddd	$J_{35} = 4,5$ $J_{32} = 3,0$ $J_{36} = 6,5$	H ₃
2,85	1H	dddd	$J_{63} = 6,5$ $J_{65} = 4,5$ $J_{67} = 3,0$ $J_{62} = 1,0$	H ₆

IR (C₆D₆): 3060, 3020, 2980, 2940, 2880, 1320, 1290, 1260, 1225, 1150,
1130, 1070, 1040, 1010, 980, 950, 940, 910, 905, 770, 740

^{13}C - NMR (C_6D_6) 100,6 MHz + DEPT :

δ/ppm	C-Typ	Zuordnung
21,85	tert.	C_3
24,03	tert.	C_2
26,78	tert.	C_4
31,94	sek.	C_5
35,85	tert.	C_8
38,20	sek.	C_7
38,78	tert.	C_1
42,29	tert.	C_6

NMR (400 MHz; C_6D_6) :



δ/ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
0,5	1HH	td	8,5/5,3	
0,6	1H	q	4,7	
0,73	1H	qd	4,7/8,5	
1,07	1H	dd	8,5/9,5	$\text{H}_{8\text{S}}$
1,26	1H	m		
1,28	1H	t	8,5	$\text{H}_{7\text{S}}$
1,66	1H	dtd	1,5/6,0/9,5	$\text{H}_{8\text{a}}$
1,76	1H	dd	2,5/14,5	$\text{H}_{5\text{m}}$
1,91-1,99	2H	k		$\text{H}_{5\text{x}}, \text{H}_{7\text{a}}$
2,07	1H	m		H_6
2,4-2,47	1H	dq	6,0/5,3	H_1

^{13}C - NMR (C_6D_6) 100,6 MHz + DFT :

δ/ppm	C-Typ	Zuordnung
4,84	tert.	C_4
12,42	sek.	C_3
18,35	tert.	C_2
29,40	sek.	C_8
29,70	sek.	C_5
32,92	tert.	C_1
34,36	sek.	C_7
35,50	tert.	C_6

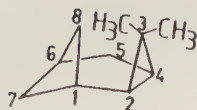
IR (C_6D_6) : 3060, 3020, 2980, 2940, 2880, 1340, 1295, 1260, 1235, 1150, 1130, 1075, 1040, 1015, 980, 950, 940, 915, 770, 740

NMR (400 MHz; C_6D_6) :



δ/ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
0,47	1H	td	8,9/3,9	H_4
0,97	3H	d	4,7	CH_3
0,9-1,02	2H	k		H_2, H_3
1,08	1H	dd	8,9/9,8	H_{8s}
1,17	1H	t	8,9	H_{7s}
1,72-1,78	2H	k		$\text{H}_{5n}, \text{H}_{8a}$
1,92	1H	dt	8,9/4,9	H_{7a}
1,98	1H	k		H_{5x}
2,08	1H	m		H_6
2,44	1H	dq	5,5/4,9	H_1

NMR (400MHz; C₆D₆) :



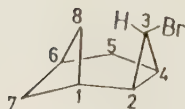
δ/ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
0,61	1H	td	8,5/1,7	H ₄
0,93	1H	dd	5,1/9,3	H _{8s}
0,98	3H	s		CH ₃ (exo)
1,23	1H	t	8,5	H _{7s}
1,25	3H	s		CH ₃ (endo)
1,55-1,65	2H	k		H ₂ ;H _{8a}
1,76	1H	dt	13,8/1,7	H _{5n}
1,90	1H	dt	5,1/8,5	H _{7a}
2,02-2,13	2H	k		H _{5x} ,H ₆
2,50	1H	dq	5,9/5,3	H ₁

¹³C - NMR (C₆D₆) 100,6MHz + DEPT :

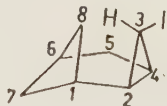
δ/ppm	C-Typ	Zuordnung
15,76	prim.	CH ₃
16,64	tert.	C ₄
25,91	sek.	C ₈
29,80	tert.	C ₂
30,27	sek.	C ₅
31,92	prim.	CH ₃
33,59	tert.	C ₁
33,77	tert.	C ₆
36,44	sek.	C ₇
?	quart.	C ₃

IR (C₆D₆) : 3040, 3010, 2980, 2950, 2885, 1360, 1320, 1290, 1260, 1225, 1150, 1070, 1030, 1010, 980, 950, 940, 905, 780, 750

NMR (80MHz) :



δ/ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
0,6	1H	dd	8,5/10,4	H _{8s}
0,92	1H	t	8,5	H _{7s}
1,1-2,0	7H	k		
2,20	1H	m		H ₆
2,9	1H	t	3,0	H ₃

NMR (400MHz; C₆D₆) :

δ/ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
1,03	1H	dd	8,5/10,5	H _{8s}
1,20	1H	t	8,5	H _{7s}
1,30	1H	td	9,0/3,5	H ₄
1,75	1H	k		H ₂
1,80	1H	dtn	7,0/10,5	H _{8a}
1,85	1H	dtn	15,0	H _{5n}
1,96	1H	k		H _{5x}
2,03	1H	k		H _{7a}
2,13	1H	m		H ₆
2,60	1H	dq	5,7/5,0	H ₁
2,67	1H	t	3,5	H ₃

MS (70eV) : m/e 231 (3,8%; M⁺), 127 (5,2%), 107 (16%), 91 (24%), 80 (26%),
 79 (100%), 67 (40%), 66 (35%), 51 (12%), 41 (34%), 39 (38%).

^{13}C - NMR (C_6D_6) 100,6MHz + DFTT :

δ/ppm	C-Typ	Zuordnung
-1,63	tert.	C_4
17,56	tert.	C_2
28,83	sek.	C_5
29,01	sek.	C_8
30,33	tert.	C_1
32,30	tert.	C_3
33,20	tert.	C_6
34,38	sek.	C_7

6.2.1.1'. 3,4-Dichloro-bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien **68a/68b**

Zu einer gerührten Mischung aus 9,2g (0,1mol) Bicyclo[2.2.1]octa-2,6-dien und 0,2g TEBA in 16ml (0,2mol) CHCl_3 und 10ml CH_2Cl_2 wurden 50ml einer 50%igen NaOH innerhalb 30 Minuten zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde dabei mit kaltem Wasser gekühlt. Nach beendeter Zugabe der NaOH wurde die Reaktionsmischung noch 3 Stunden bei 40-45°C kräftig gerührt. Danach goß man die Lösung auf 200ml Wasser, trennte die org. Phase ab und extrahierte die wäßrige Phase 2mal mit je 25ml CH_2Cl_2 . Die vereinigten org. Phasen wurden mit Wasser, verd. HCl und wieder mit Wasser gewaschen, danach über MgSO_4 getrocknet. Die Lösung wurde am Rotavapor eingedunstet und der Rückstand im Ölpumpenvakuum kurzwegdestilliert.

AGC (29,5m OV 1, 120°C) :	t (s)	%
4,4-Dichloro-tetracyclo[3.3.0.0 ^{2,8} .0 ^{3,6}]octan 66	538	9,2
3,6-Dichloro-tricyclo[3.2.1.0 ^{2,7}]octa-3-en 67	572	9,6
exo-3,4-Dichloro-bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien 68a	675	61,2
endo-3,4-Dichloro-bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien 68b	728	12,2

Die Substanzen konnten durch HPLC isoliert und anschließend charakterisiert werden.

HPLC (Pentan, 5,5ml) : Ausb. g (%) t(min) % (Reinheit)



0,65 (3,7)

13,5

98,2



0,47 (2,7)

16,0

95,6



5,01 (28,6)

21,0

99,5

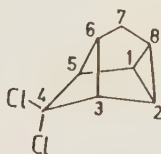


0,90 (5,2)

26,3

96,8

NMR (80MHz) :



δ /ppm

Integral

Form

Zuordnung

1,7

4H

k

H_1, H_2, H_7

2,15

1H

k

H_8

2,65

1H

k

H_6

2,9

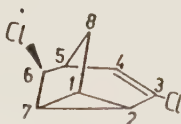
2H

k

H_3, H_5

IR ($CDCl_3$) : 3050, 2960, 2900, 1440, 1345, 1210, 1045, 960, 905, 895, 850, 830, 700

NMR (80MHz) :



δ /ppm

Integral

Form

Zuordnung

0,8-2,85

6H

k

5,51

1H

d $J = 8$ Hz

H_6

5,7

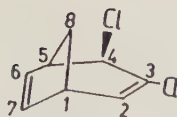
1H

br. s

H_4

IR ($CDCl_3$) : 3040, 2990, 2960, 2920, 1650, 1465, 1430, 1350, 1280, 1230, 1210, 1065, 1030, 960, 925, 890, 845, 820, 710

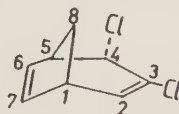
NMR (80MHz) :



δ /ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
1,8-2,35	2H	k		H ₈
2,95	1H	k		H ₅
3,21	1H	m		H ₁
4,25	1H	d	2,0	H ₄
5,90	1H	ddd	0,4/3,0/6,0	H ₆
6,42	1H	dd	0,4/7,0	H ₂
6,61	1H	ddd	0,4/3,0/6,0	H ₇

IR (Film): 3070, 2970, 2900, 1640, 1445, 1420, 1335, 1295, 1250, 1210, 1070, 1050, 1010, 980, 955, 870, 755, 700

NMR (80MHz) :



δ /ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
1,8-2,28	2H	k		H ₈
2,91	1H	k		H ₅
3,35	1H	k		H ₁
4,75	1H	dm	5,0	H ₄
6,01	1H	ddd	0,4/3,0/6,0	H ₆
6,47	2H	k		H ₂ ; H ₇

IR (Film): 3060, 2995, 2950, 1640, 1440, 1425, 1335, 1280, 1240, 1220, 1080, 1055, 1015, 980, 960, 875, 770, 725, 680

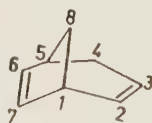
6.2.1.2'. Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien 75

Zu der Lösung von 1,82g (7,9mmol) Natrium in ca. 80ml flüssigen Ammoniak tropfte man bei -78°C eine Lösung von 5g (28mmol) 3,4-Dichlorobicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien 68a / 68b in 20ml abs. Ether und rührte 1 Stunde bei dieser Temperatur. Man fügte dann 10g Ammoniumchlorid hinzu und ließ den Ammoniak abdampfen. Danach wurde mit 50ml Wasser versetzt und 3mal mit je 30ml Ether extrahiert. Man trocknete über MgSO_4 und engte am Rotavapor ein. Der Rückstand wurde mit einer 20cm Spaltrohrkolonne feindestilliert.

Ausbeute : 2,55g (86%)

Kp. : $124-125^{\circ}\text{C}$ (Lit./102':121)

NMR (80MHz) :



δ/ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
1,57-2,15	3H	k		H_5, H_8
2,25	1H	m		H_4
2,35-2,8	2H	k		H_1, H_4
5,1-5,37	1H	dm	10,0	H_3
5,75	1H	ddd	0,4/3,0/6,0	H_6
5,9-6,3	1H	dm	10,0	H_2
6,25	1H	ddd	0,4/3,0/6,0	H_7

IR (Film): 3040, 3020, 2980, 2950, 2880, 1625, 1587, 1450, 1430, 1360, 1320, 1250, 1210, 1080, 1030, 990, 950, 910, 880, 725, 675

6.2.1.3'. Tetracyclo[3.2.1.0^{2,7}.0^{3,6}]octan 51 (s. 6.2.1.5.)

Eine Lösung aus 2g (19mmol) Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien 75 in 1l n-Heptan wurde unter Luftkühlung 48 Stunden in einem Bayonet-Gefäß (150W) belichtet. Der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch verfolgt. Nach beendeter Belichtung engte man die Lösung über eine 30cm Füllkörperkolonne mit Kolonnenkopf auf ca. 5ml ein. Die entstandenen Produkte konnten durch präparative Gaschromatographie isoliert und charakterisiert werden.

AGC (43,5m CW benetzt o. NaCl, 75°C) :	t(min)	%
Tetracyclo[3.2.1.0 ^{2,7} .0 ^{3,6}]octan 51	4,2	10,2
Tricyclo[3.2.1.0 ^{2,7}]oct-3-en 76	4,5	14,5
Tricyclo[5.1.0.0 ^{5,8}]oct-2-en 77	5,3	47,1

PGC (4,5m CW, 85°C; He) : Ausb. g (%) t(min) % (Reinheit)



30mg (1,5) 15,2 97,2

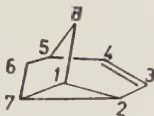


0,17g (8,5) 21,0 96,9



0,65g (32,5) 27,5 95,8

NMR (400MHz, C₆D₆) :



δ/ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
0,7	2H	d	11,0	H _{6x} , H _{8a}
1,39	2H	dm	7,7	H ₁ , H ₇
1,57	3H	k		H ₂ , H _{6n} , H _{8s}
2,50	1H	qm	6,0	H ₅
5,85	2H	td	6,0/2,5	H ₃ , H ₄

¹³C - NMR (C₆D₆) 100,6MHz + DEPT :

δ/ppm	C-Typ	Zuordnung
14,16	tert.	C ₁ , C ₇
16,11	tert.	C ₂
28,04	sek.	C ₆ , C ₈
32,18	tert.	C ₅
128,63	tert.	
129,03	tert.	

IR (C_6D_6): 3040, 2960, 2920, 2850, 1610, 1450, 1430, 1310, 1280, 1230,
1050, 1020, 950, 910, 890, 770, 760, 680

NMR (400MHz, C_6D_6) :



δ /ppm	Integral	Form	J (Hz)
1,12	1H	q	5,0
1,28	2H	k	
1,55	1H	dt	10,0/2,0
1,60	1H	q	5,0
1,69	1H	qd	5,5/2,0
1,97	1H	dq	18,0/2,3
2,32	1H	td	10,0/3,7
2,39	1H	k	
5,68	1H	dddd	0,7/1,5/5,0/10,0
5,95	1H	dddd	0,7/1,5/5,0/10,0

^{13}C - NMR (C_6D_6) 100,6MHz + DEPT :

δ /ppm	C-Typ
14,32	tert.
16,33	tert.
20,59	tert.
25,87	sek.
26,86	sek.
28,96	tert.
124,19	tert.
125,15	tert.

IR (C_6D_6): 3050, 3010, 2980, 2950, 2880, 1630, 1450, 1410, 1315, 1270,
1250, 1080, 1050, 1020, 960, 920, 895, 850, 780, 720

Spektroskopische Untersuchungen des Tetracyclo[3.2.1.0^{2,7}.0^{3,6}]octans
siehe 6.2.1.5. (S.

6.3. Synthesen und Umsetzungen zu 3.3

6.3.1. Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan **78**

Man löste 30mg (0,28mmol) Tetracyclo[3.2.1.0^{2,7}.0^{3,6}]octan **51** in 2,5ml abs. Methanol, gab 16mg Pd/C-Katalysator hinzu und hydrierte 1 Stunde bei Normaldruck. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und die Lösung durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt.
Ausbeute: 27mg (89,3%)

AGC (96m OV 101, 160°C):	t(min)	%
	9,2	97,8

PGC (4,5m OV 101, 80°C; He):	t(min)
	57,0

NMR (400MHz, C₆D₆):



δ/ppm	Integral	Form	J(Hz)
1,2	1H	d	8,5
1,29	2H	br.s	
1,56	4H	k	
2,17	3H	k	
2,45	1H	m	
2,79	1H	m	

IR (C₆D₆): 3010, 2980, 2950, 2880, 1450, 1430, 1350, 1315, 1265, 1225, 1180, 1080, 1055, 1015, 980, 940, 875, 820, 760, 715, 680

6.3.2. Acidolyse von Tetracyclo[3.2.1.0^{2,7}.0^{3,6}]octan **51**

50mg (0,46mmol) Kohlenwasserstoff **51** wurden in 3ml 1,0n H₂SO₄/Dioxan (30/70) gelöst und 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde Ether hinzugefügt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Entsäuern mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Trocknen wurde die Lösung am Rotavapor eingengt. Das Produktgemisch wurde gaschromatographisch analysiert.

AGC (74,3m Edenol 1800, 130°C):

t(min)

%

exo-Tricyclo[3.3.0.0^{2,7}]octan-4-ol* **81**

28,7

5,99

endo-Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-2-ol **82**

29,9

14,24

exo-Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-2-ol* **83**

30,6

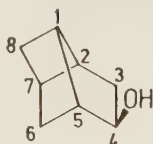
56,46

Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-7-ol **84**

32,6

22,56

NMR (400MHz):*

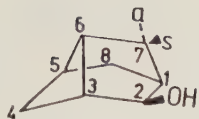


δ /ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
0,89	1H	dt	$J_{6n,6x} = 11,0$ $J_{6n,7} = J_{6n,1} = 1,5$	H_{6n}
1,12	1H	d	$J_{8s,8n} = 7,2$	H_{8s}
1,22	1H	dm	$J_{3x,3n} = 14,0$	H_{3x}
1,45	1H	bdd	$J_{6x,6n} = 11,0$ $J_{6x,5} = 7,5$	H_{6x}
1,71	1H	dd	$J_{3n,3x} = 14,0$ $J_{3n,4} = 5,8$	H_{3n}
1,73	1H	m	-	H_{8a}
2,23	3H	k	-	
2,52	1H	m	-	
4,20	1H	bd	$J_{4,3n} = 5,8$	H_4

IR (CDCl₃): 3600-3200, 2980, 2890, 1460, 1380, 1340, 1290, 1270, 1220, 1200, 1150, 1100, 1070, 1030, 920, 880

* Ich danke Herrn Dr. B. Goer für das Überlassen von Vergleichssubstanzen

NMR (400MHz + COSY):*



δ/ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
1,16	1H	d	$J_{4s,4a} = 9,0$	H_{4s}
1,27	1H	dm	$J_{7a,7s} = 11,0$	H_{7a}
1,36	1H	dm	$J_{8n,8x} = 12,5$	H_{8n}
1,57	2H	k		H_{8x}, OH
1,79	1H	dm	$J_{7s,7a} = 11,0$	H_{7s}
2,08	1H	m		H_3
2,15	2H	k		H_{4a}, H_5
2,49	1H	bs		H_1
2,78	1H	m		H_6
3,84	1H	s		H_2

Charakterisierung des Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-7-ols siehe 6.4.1.11.

6.4. Vergleichssubstanzen zu 3.3

6.4.1. Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-7-ol 84

6.4.1.1. 5-Chloro-5-cyano-bicyclo[2.2.1]hept-2-en 101

Zu der gerührten Lösung von 120g (1,36mol) Chloracrylnitril in 250ml Benzol tropfte man bei 70°C langsam 90,8g (1,37mol) Cyclopentadien. Man rührte 1 Stunde bei 70°C nach und dann 16 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotavapor weitgehend entfernt und das Produkt mit einer Zincke-Apparatur feindestilliert.
Ausbeute : 191g (91%)

Kp. (12Torr) : 94°C (Lit. /114/: 54-56°C (1,8Torr))

Die Verbindung wurde direkt weiter eingesetzt.

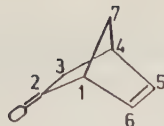
6.4.1.2. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on 102

Zu der gerührten Lösung von 191g (1,25mol) Chlornitril 101 in 300ml DMSO tropfte man schnell eine heiße Lösung von 150g KOH in 100ml Wasser, wobei starke Erwärmung und Schwarzfärbung des Gemisches auftraten. Nach 60 Stunden Rühren unterwarf man die Mischung einer Wasserdampfdestillation, die nach dem Übertreiben von ca. 1l Flüssigkeit abgebrochen wurde. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und danach 4mal mit je 200ml Ether extrahiert. Anschließend wusch man 10mal mit je 100ml ges. Kochsalzlösung, trocknete die Etherphasen über Natriumsulfat und engte am Rotavapor ein. Der Rückstand wurde mit einer Zincke-Apparatur feindestilliert.

Ausbeute : 104,9g (78%)

Kp. (12Torr) : 48°C (Lit./114/: 80-81°C (45Torr))

NMR (60MHz) :



δ/ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
1,6-2,4	4H	k		
2,94	1H	m		H ₄
3,13	1H	m		H ₁
5,99	1H	dd	5,6/3,0	H ₅
6,38	1H	dd	5,6/3,0	H ₆

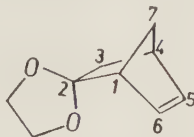
IR (Film) : 3140, 3080, 2990, 2950, 2900, 1740, 1425, 1330, 1270, 1230, 1170, 1150, 1130, 1090, 995, 940, 920, 860, 830, 775, 740, 715

6.4.1.3. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on-ethylenketal 103

100g (92,5mmol) Bicyclo [2.2.1]hept-5-en-2-on **102** in 500ml Benzol wurden mit 74g (1,19mol) Ethylenglykol und 450mg p-Toluolsulfonsäure versetzt und 4 Stunden am Wasserabscheider gekocht. Man neutralisierte mit festem Natriumhydrogencarbonat, wusch mit Wasser und trocknete über CaCl₂. Es wurde am Rotavapor eingeeengt und im Wasserstrahlvakuum destilliert. Ausbeute : 120g (85%)

Kp. (12Torr) : 71°C (Lit./114:95-100°C (30Torr))

NMR (80MHz) :



δ/ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
1,25-1,70	3H	k		
1,82	1H	dd	4,0/12,2	H _{3x}
2,60	1H	m		H ₄
2,78	1H	m		H ₁
3,84	4H	k		Ketal
6,03	1H	dd	3,2/5,8	H ₅
6,28	1H	dd	3,2/5,8	H ₆

IR (Film): 3160, 3080, 2980, 2890, 1580, 1470, 1465, 1445, 1340, 1310, 1265, 1190, 1080, 1045, 1020, 955, 890, 850, 840, 790, 725, 710

6.4.1.4. 3,4-Dichloro-bicyclo[3.2.1]oct-2-en-6-on-ethylenketal **104**
und 2,3-Dichloro-bicyclo[3.2.1]oct-3-en-6-on-ethylenketal **105**

Zu der eisgekühlten Mischung von 86,8g (0,56mol) Ketal **103** und 200g (3,70mol) Natriummethanolat in 300ml Pentan tropfte man unter Stickstoff und Eiskühlung 546g (2,86mol) Trichloressigsäureethylester innerhalb von 6 Stunden. Man ließ noch 10 Stunden bei 0°C nachrühren und beließ dann 12 Stunden bei Raumtemperatur. Es wurden 200ml Wasser zugegeben, die org. Phase abdekantiert, mit weiteren 200ml Wasser versetzt und 4mal mit je 150ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte trocknete man über Magnesiumsulfat, engte am Rotavapor ein und destillierte im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 66,6g (50%)

Kp. (0,01Torr): 115-130°C (Lit./107/: 120-130°C (0,6Torr))



δ /ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
1,6-2,9	6H	k		
3,95	4H	br.s		Ketal
4,30	0,5H	d	2,5	
4,60	0,5H	d	2,5	
6,0-6,3	1H	k		Olefin

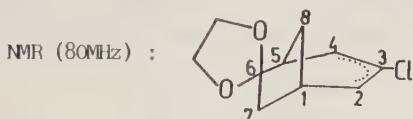
IR (Film): 3070, 2970, 2900, 1640, 1440, 1335, 1210, 1115, 1020, 970, 955, 880, 755, 710

6.4.1.5. 3-Chloro-bicyclo[3.2.1]oct-2-en-6-on-ethylenketal **106** und
3-Chloro-bicyclo[3.2.1]oct-3-en-6-on-ethylenketal **106'**

Zu einer Suspension von 26,3g (0,68mol) Lithiumalanat in 300ml abs. Ether tropfte man eine Lösung von 50g (0,21mol) Dichlorid **104/105** in 100ml abs. Ether. Man ließ 24 Stunden nachrühren, hydrolysierte mit Wasser, filtrierte vom Hydroxidniederschlag ab, trocknete über Magnesiumsulfat und engte am Rotavapor ein. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute : 24,6g (57%)

Kp. (0,01Torr): 82-87°C (Lit./107/: 72-76°C (0,06Torr))



δ /ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,3-3,0	8H	k	
3,5-4,0	4H	k	Ketal
5,7-6,1	1H	m	H ₂ (H ₄)

IR (Film): 3060, 2960, 2900, 1440, 1365, 1345, 1210, 1110, 1045, 960, 905, 895, 850, 830, 695

6.4.1.6. Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-6-on-ethylenketal **107** und
Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-6-on-ethylenketal **107'**

Zu der Lösung von 6,5g (0,28mol) Natrium in ca. 200ml flüssigem Ammoniak tropfte man bei -78°C eine Lösung von 20g (0,1mol) Vinylchlorid **106/106'** in 30ml abs. Ether und rührte 1 Stunde bei dieser Temperatur. Man fügte dann 40g Ammoniumchlorid hinzu und ließ den Ammoniak abdampfen. Danach wurde mit 150ml Wasser versetzt und 4mal mit je 100ml Ether extrahiert. Man trocknete über Magnesiumsulfat und engte am Rotavapor ein. Die isomeren Ketale konnten mittels LPLC voneinander getrennt werden.

Ausbeute : 4,91g (30%)

LPLC (Ether/Hexan 1:9): Ausb. g (%) t (min) % (Reinheit)



4,10 (25)

56

96,4

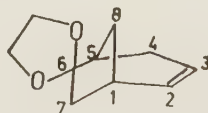


0,81 (5)

92

95,2

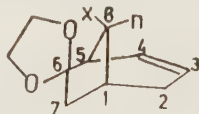
NMR (400MHz) :



δ /ppm	Integral	Form	J(Hz)	Zuordnung
1,72	1H	dd	2,8/11,0	H _{8n}
1,89	1H	dt	5,0/11,0	H _{8x}
1,98	1H	dd	2,8/13,3	H _{7n}
2,05	1H	dd	6,0/13,3	H _{7x}
2,19	3H	k		H ₄ , H ₅
2,35	1H	dd	6,0/10,5	H ₁
3,75-3,98	4H	k		Ketal
5,44	1H	kd	9,0	H ₃
5,97	1H	dd	9,0/10,5	H ₂

IR (Film): 3040, 2950, 2900, 1645, 1440, 1345, 1220, 1110, 1070, 1020
980, 955, 865, 850, 715

NMR (80MHz) :



δ /ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,5-2,6	8H	k	
3,9	4H	k	Ketal
5,45-6,10	2H	k	H ₃ , H ₄

IR (Film): 3040, 2955, 2900, 1645, 1440, 1330, 1320, 1190, 1105, 1070,
1025, 930, 905, 840, 820, 695

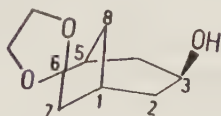
6.4.1.7. exo-Bicyclo[3.2.1]octan-3-ol-6-on-ethylenketal 108

25ml einer 0,1M Lösung von Diboran in THF wurden mit Hilfe einer Spritze unter Schutzgas (Stickstoff) bei 0°C durch ein Septum zu einer gerührten Lösung von 4,46g (63,7mmol) 2-Methyl-2-buten in 50ml abs. THF getropft. Anschließend wurde noch 2 Stunden bei 0°C weiter gerührt. Zu der Reaktionsmischung wurden 4,91g (28,7mmol) Ketal 107 / 107' bei 0°C zugegeben und anschließend 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach erhitzte man die Lösung auf 50°C und gab erst 20ml einer 6N NaOH, dann 20ml einer 30%igen Wasserstoffperoxid-Lösung hinzu und rührte noch 1 Stunde bei 50°C. Danach trennte man die wäßrige Phase ab und extrahierte 3mal mit je 30ml Ether. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotavapor eingeeengt. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum feindestilliert.

Ausbeute : 4,09g (74%)

Kp. (0,01Torr) : 85-88°C (Lit./107/: 90-95°C (0,04Torr))

NMR (80MHz):



δ /ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,0-2,4	10H	k	
3,6-4,3	6H	k	Ketal, OH, H ₃

IR (Film): 3500-3300, 2950, 2890, 1650, 1470, 1450, 1350, 1270, 1200, 1110, 1065, 1050, 1030, 1000, 980, 960, 950, 880, 845

6.4.1.8. exo-Bicyclo[3.2.1]octan-3-ol-6-on 109

Eine Mischung aus 4,0g (21mmol) Ketal-Alkohol 108, einem Kristall p-Toluolsulfonsäure-monohydrat und 0,2ml Wasser in 150ml THF wurde 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde über einem Gemisch aus NaHCO₃-MgSO₄ getrocknet und am Rotavapor eingeeengt. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum kurzwegdestilliert.

Ausbeute : 2,47g (81%)

Kp (0,01Torr): 95-99°C

Schmp.: 150-151°C

AGC (24,5m OV1, 160°C):

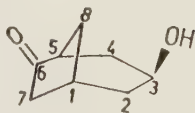
t(min)

%

6,3

96,8

NMR (80MHz):



δ /ppm

Integral

Form

Zuordnung

1,2-2,8

10H

k

2,9

1H

s

OH

3,6-4,2

1H

m

H₃

IR (Film): 3500-3300, 2970, 2950, 2880, 1745, 1455, 1420, 1390, 1360, 1270, 1160, 1120, 1075, 1050, 920, 900, 880, 825

6.4.1.9. exo-Bicyclo[3.2.1]octan-6-on-3-yl-tosylat 110

Eine Lösung aus 2,4g (17,2mmol) Keton-Alkohol **109** und 4,4g (23mmol) p-Toluolsulfonylchlorid in 20ml abs. Pyridin wurde 5 Stunden bei 0°C geführt. Danach fügte man zu der Reaktionsmischung 150g Eis, filtrierte vom Feststoff ab und reinigte den Feststoff durch HPLC.

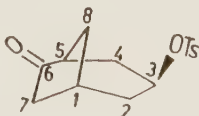
Ausbeute : 4,2g (79%)

HPLC (Ether/Pentan 95:5)

t(min)

12

NMR (80MHz):



δ /ppm

Integral

Form

Zuordnung

1,5-2,8

10H

k

2,45

3H

s

CH₃

4,2-4,8

1H

m

H₃

7,3

2H

d

Aromat J = 8Hz

7,8

2H

d

Aromat J = 8Hz

IR (CDCl_3): 2980, 2960, 2880, 1740, 1600, 1455, 1430, 1420, 1360, 1270, 1190, 1160, 1120, 1050, 980, 950, 900, 870, 820

6.4.1.10. Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-7-on **111**

2,4g (8,15mmol) Tosylat **110** in 20ml Benzol wurde zu einer gerührten Mischung aus 1,5g (13,2mmol) Kalium-tert.butanolat in 30ml Benzol unter Schutzgas zugetropft. Nach 3 Stunden wurden 30ml Wasser hinzugefügt und die zwei Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wurde 3mal mit je 25ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen trocknete man über Magnesiumsulfat und das Lösungsmittel wurde vorsichtig über eine 30cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde durch Sublimation (70°C, 60Torr) gereinigt.

Ausbeute : 611mg (62%)

Schmp. 99-100°C (zugeschmolzene Kapillare) (Lit./107/: 99-100°C)

AGC (127m Edenol 1800, 130°C):

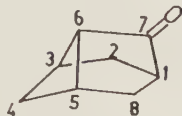
t(min)

%

29,6

95,8

NMR (400MHz, C_6D_6):



δ /ppm

Integral

Form

J (Hz)

1,18

1H

d

10Hz

1,35

2H

d

10Hz

1,73

2H

k

1,95

1H

m

2,06

2H

m

2,20

2H

m

IR (C_6D_6): 2980, 2950, 2930, 2860, 1763, 1450, 1430, 1380, 1325, 1280, 1250, 1220, 1150, 1110, 1070, 1050, 980, 950, 880, 820

6.4.1.11. Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-7-ol **84**

Zu einer Suspension von 61,6mg (1,62mmol) Lithiumalanat in 3ml abs. Ether wurde unter Stickstoff eine Lösung von 200mg (1,62mmol) Keton

111 in 2ml abs. Ether zugetropft und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde vorsichtig mit 1ml Wasser hydrolysiert, vom Feststoff abfiltriert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde mit einer 30cm Vigreux-Kolonne auf ca. 1ml Lösung eingengt. Die Restlösung konnte durch PGC aufgetrennt werden.

Ausbeute : 180,5mg (88,7%)

Schmp. : 158-159°C (Lit./107 /: 158-159°C)

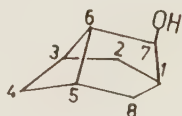
PGC (2,5m OV 101, 130°C; He) : t(min)

57,5

AGC (127m Edenol 1800, 130°C): t(min) %

44,3 97,3

NMR (80MHz) :



δ /ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,1-2,7	10H	k	
2,9	1H	s	OH
3,95	1H	m	H ₇

IR (CDCl₃): 3600-3300, 2950, 2930, 2890, 1430, 1370, 1280, 1250, 1230, 1190, 1120, 1090, 1050, 990, 950, 890, 850, 820

6.4.2. endo-Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-2-ol **82**

6.4.2.1. Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-2-on **112**

Zu 100mg (0,8mmol) exo-Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-2-ol **83** in 3ml Ether wurden bei 0°C ca. 2ml Jones-Reagenz getropft. Ein Überschuß an Jones-Reagenz wurde dann mit einer Spatelspitze Natriumhydrogensulfid zerstört und die Mischung durch festes Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Es wurde vom Feststoff abdekantiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde mit präparativer Gaschromatographie aufgetrennt.

Ausbeute: 93,3mg (95,5%)

AGC (127m Edenol 1800, 130°C):

t(min)

%

30,5

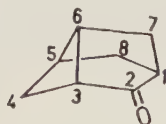
94,8

PGC (4,5m CW + KOH, 90°C; He):

t(min)

95,0

NMR (400MHz):



δ /ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
1,19	1H	d	$J_{4s,4a} = 9,0$	H_{4s}
1,45	1H	br.d	$J_{7a,7s} = 11,5$ $J_{7a,6} = 2,2$	H_{7a}
1,69	1H	br.d	$J_{7s,7a} = 11,5$	H_{7s}
1,72	1H	dd	$J_{8x,8n} = 12,5$ $J_{8x,5} = 6,7$	H_{8x}
2,05	1H	dd	$J_{8n,8x} = 12,5$ $J_{8n,7s} = 1,5$	H_{8n}
2,13	2H	k		H_{4a}, H_3
2,27	1H	m		H_5
2,60	1H	m		H_1
3,26	1H	m		H_6

IR ($CDCl_3$): 2980, 2940, 2880, 1745, 1460, 1450, 1310, 1290, 1270, 1230, 1210, 1160, 1105, 1060, 1030, 990, 950, 930, 885, 870, 790

6.4.2.2. exo- und endo-Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-2-ol **83/82**

Zu einer Suspension von 12,5mg (0,33mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 5ml abs. Ether wurden 40mg (0,32mmol) Keton **112**, gelöst in 2ml Ether, getropft. Anschließend wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Hydrolyse wurde gerade soviel Wasser hinzugefügt, daß sich der Niederschlag zusammenklumpte. Es wurde abdekantiert und die org. Phase mit ges. NaCl-Lösung neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotavapor eingeeengt. Die beiden entstandenen Isomere wurden nicht weiter aufgetrennt.

Ausbeute: 34,6mg (87,3%)

AGC (127m Edenol 1800, 130°C):	t(min)	%
exo-Alkohol 83	42,1	41
endo-Alkohol 82	42,5	59

6.5. Synthesen und Umsetzungen zu 3.4

6.5.1. Photolyse des Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-2-on-tosylhydrazons **113**

6.5.1.1. Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-2-on-tosylhydrazon **113**

52mg (0,43mmol) Keton **112** wurden zu einer heiß gesättigten Lösung von 88mg (0,47mmol) Tosylhydrazid in Methanol gegeben. Nach Zugabe von 1 Tropfen methanolischer Salzsäurelösung wurde 2 Stunden bei 50°C gerührt. Anschließend wurde die Lösung über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 87,7mg (71%)

Sm.: 161-164°C Zers. (Lit./79 /: 161-164°C Zers.)

IR(CHCl₃): 3257, 3031, 2994, 2899, 1669, 1600, 1394, 1340, 1164, 1092, 1021, 918, 811, 659

6.5.1.2. Analytische Photolyse des Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-2-on-tosylhydrazons **113**

30mg (1mmol) Tosylhydrazon **113** wurden in 5ml 0,2n Natronlauge gelöst und 30min belichtet. Anschließend sättigte man mit Kochsalz, extrahierte 2mal mit je 5ml Ether, trocknete über Magnesiumsulfat und engte am Rotavapor ein. Dann untersuchte man gaschromatographisch.

AGC (127m Edenol 1800, 130°C):	t(min)	%
exo-Tricyclo[3.3.0.0 ^{2,7}]octan-4-ol 81	39,0	10,5
exo-Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-2-ol 83	42,1	89,5

6.5.2. Zersetzung des Natriumsalzes von Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-2-on-tosylhydrazon **113**

6.5.2.1. Darstellung des Natriumsalzes von Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-2-on-tosylhydrazon **113**

40mg (0,14mmol) Tosylhydrazon **113** wurden in 5ml abs. THF gelöst und mit 5,5mg (0,14mmol) Natriumhydridsuspension (60% in Paraffin) versetzt. Die Aufschlämmung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 10ml abs. Pentan hinzugefügt und weitere 2 Stunden nachgerührt. Nun wurde der Niederschlag abgenutscht, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 40mg (95%)

6.5.2.2. Pyrolyse des Natriumsalzes **117**

Die Pyrolyse-Apparatur bestand aus einem Pyrolysekolben mit angeschlossener Spiralkühlfalle. Der Kolben wurde mit einem Metallbad auf 230-250°C geheizt. Das Natrium Salz **117** wurde aus einem Umkehrkölbchen langsam auf die heiße Glasoberfläche geriebelt. Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden bei laufender Ölpumpe (P 0,005mmHg) in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle aufgefangen. Nach beendeter Pyrolyse belüftete man mit Stickstoff, verdünnte mit Pentan und analysierte gaschromatographisch. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte durch Vergleichssubstanzen.

AGC (127m Edenol 1800, 100°C):



?

t(min)	%
10,4	59
10,8	36
11,8	4

6.6. Synthesen und Umsetzungen zu 3.4

6.6.1. Photolyse des Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-7-on-tosylhydrazon **123**

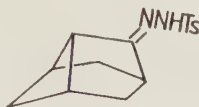
6.6.1.1. Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-7-on-tosylhydrazon **123**

40mg (0,33mmol) Keton **111** wurden zu einer heiß gesättigten Lösung von 67,7mg (0,36mmol) Tosylhydrazid in Methanol gegeben. Nach Zugabe von 1 Tropfen methanolischer Salzsäurelösung wurde 2 Stunden bei 50°C gerührt. Anschließend wurde die Lösung über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 87,7mg (92,5%)

Sm.p.: 125-130°C Zers.

NMR (400MHz):



δ/ppm	Integral	Form	Zuordnung	
1,7-2,0	8H	k		
2,41	3H	s	CH ₃	
2,42-2,51	6H	k		
7,35	2H	d	AA'BB'	Aromat
7,82	2H	d	8 Hz	Aromat

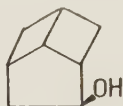
IR (CDCl₃): 3250, 3030, 3010, 2995, 2880, 1675, 1620, 1385, 1350, 1210, 1160, 1090, 1050, 1030, 940, 830, 815, 750, 670

6.6.1.2. Analytische Photolyse des Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-7-on-tosylhydrazons **123**

30mg (1mmol) Tosylhydrazon **123** wurden in 5ml 0,2n Natronlauge gelöst und 30min belichtet. Anschließend sättigte man mit Kochsalz, extrahierte 2mal mit je 5ml Pentan, trocknete über Magnesiumsulfat und engte am Rotavapor ein. Dann untersuchte man gaschromatographisch.

AGC (127m Edenol 1800, 130°C):	t(min)	%
exo-Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,8}]octan-7-ol ?	40,3	3,4
Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-7-ol 84	44,3	94,6

Der Nachweis über das Vorhandensein von exo-Tricyclo[3.2.1.0^{3,8}]octan-7-ol **95** wurde nicht erbracht.



6.6.2. Zersetzung des Natriumsalzes von Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-7-on-tosylhydrazon **123**

6.6.2.1. Darstellung des Natriumsalzes von Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-7-on-tosylhydrazon **123**

40mg (0,14mmol) Tosylhydrazon **123** wurden in 5ml abs. THF gelöst und mit 5,5mg (0,14mmol) Natriumhydridsuspension (60% in Paraffin) versetzt. Die Aufschlämmung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 10ml abs. Pentan hinzugefügt und weitere 2 Stunden nachgerührt. Nun wurde der Niederschlag abgenußt, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 41mg (97,4%)

6.6.2.2. Pyrolyse des Natriumsalzes **130**

Die Durchführung der Pyrolyse erfolgte wie bei 6.5.2.2. Das Natriumsalz wurde aus einem Umkehrkölbchen in das Reaktionsgefäß gebracht und die flüchtigen Produkte bei laufender Ölpumpe in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen. Die Produkte wurden nach dem Belüften mit Stickstoff in Pentan aufgenommen und gaschromatographisch untersucht. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Vergleichssubstanzen.

AGC (127m Edenol 1800, 100°C):



t(min)

%

14,3

97,6

6.7. Synthesen und Umsetzungen zu 3,5

6.7.1. Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octan 120

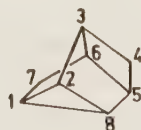
Zu einer Lösung von 0,2g (8,6mmol) Natrium in 25ml tert. Butanol wurden unter Schutzgas 0,4g (2,3mmol) 4,4-Dichloro-tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octan 66 in 5ml abs. THF getropft. Anschließend wurde die Mischung 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde vorsichtig mit 50ml Wasser versetzt und 4mal mit je 5ml Pentan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und über eine 20cm Vigreux-Kolonne auf ca. 5ml eingengt. Der Rückstand wurde durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt.

Ausbeute: 0,18g (75%)

AGC (96m OV 101, 65°C):	t(min)	%
	35,6	96,8

PGC (4,5m OV 101, 90°C; He):	t(min)
	39,0

NMR (400MHz):



δ /ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
1,36	2H	k		H ₁ ,H ₂
1,48	2H	k		H ₇
1,69	1H	d	$J_{H_S, H_a} = 7,0$	H _{4S}
1,72	1H	m		H ₈
2,01	1H	m		H _{4a}
2,05	1H	m		H ₆
2,24	2H	k		H ₃ ,H ₅

IR (CDCl₃): 3070, 2980, 2950, 2880, 1455, 1370, 1285, 1260, 1220, 1180, 1130, 1060, 1049, 940, 860, 800

^{13}C - NMR (100,6MHz + DEPT) :

δ/ppm	C-Typ	Zuordnung
20,27	tert.	C_2, C_8
29,89	tert.	C_1
34,68	sek.	C_7
41,10	sek.	C_4
43,83	tert.	C_6
45,36	tert.	C_3, C_5

6.8. Synthesen und Umsetzungen zu 3.6

6.8.1. Tricyclo[3.3.0.0^{2,7}]octan **145**

Man löste 30mg ((0,28mmol) Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octan **120** in 2,5ml abs. Methanol, gab 16mg Pd/C-Katalysator hinzu und hydrierte 1 Stunde bei Normaldruck. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und die Lösung durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt.

Ausbeute: 28,8mg (95,2%)

AGC (96m OV 101, 160°C):	t(min)	%
	10,5	96,4

PGC (4,5m OV 101, 80°C; He):	t(min)
	62,5

NMR (80MHz):



δ/ppm	Integral	Form
1,07-1,88	8H	k
2,05-2,38	4H	k

IR (CDCl₃): 3010, 2990, 2960, 2890, 1470, 1430, 1350, 1310, 1300, 1285, 1225, 1160, 1080, 1060, 1035, 980, 960, 900, 880, 850, 820, 780, 750

6.8.2. Acidolyse von Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octan **120**

50mg (0,46mmol) Kohlenwasserstoff **120** wurden in 3ml 1,0n H₂SO₄/Dioxan (30/70) gelöst und 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. nach beendeter Reaktion wurde Ether hinzugefügt und mit Wasser gewaschen. nach dem Entsäuern mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Trocknen über Magnesiumsulfat wurde die Lösung am Rotavapor eingedunstet. Das Produktgemisch wurde gaschromatographisch analysiert.

AGC (127m Edenol 1800, 120°C):	t(min)	%
exo-Tricyclo[3.3.0.0 ^{2,7}]octan-4-ol 81	51,6	19,7
exo-Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-2-ol 83	55,2	80,3

Spektroskopische Untersuchungen der Produkte siehe 6.3.2.

6.9. Synthesen und Umsetzungen zu 3.7

6.9.1. Tetracyclo[3.2.1.0^{2,4}.0^{3,6}]octan 121

6.9.1.1. cis,cis-3,4-Epoxy-cyclooct-1-en 153

Zu einer Mischung aus 54g (0,5mol) cis,cis-Cycloocta-1,3-dien und 124,5g (1,5mol) Natriumcarbonat in 300ml Methylenchlorid wurde bei 0°C unter Rühren eine Mischung aus 41,8g (0,55mol) Peressigsäure und 10g (0,12mol) Natriumacetat zuge tropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Iod-Stärke-Papier konnte kein Peroxid in der Lösung mehr nachgewiesen werden. Man filtrierte vom Feststoff ab und engte das Filtrat über eine 30cm Vigreux-Kolonne auf ca. 70ml ein. Der Rest wurde über eine 20cm Füllkörperkolonne feindestilliert.

Ausbeute : 43,4g (70%)

Kp. (30Torr) : 75-78°C

AGC (96m OV 101, 160°C)

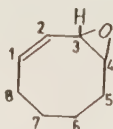
t(min)

%

23

95,4

NMR (80MHz):



δ/ppm

Integral

Form

J(Hz)

Zuordnung

1,1-2,5

8H

k

3,10

1H

dd

4,0/9,0

H₄

3,45

1H

d

4,0

H₃

5,4-5,9

2H

k

H₁,H₂

IR (Film): 3050, 3010, 2980, 2950, 2890, 1680, 1650, 1460, 1410, 1380, 1325, 1250, 1190, 1150, 1100, 1065, 1020, 950, 900, 850, 805, 730

6.9.1.2. endo-2-cis-Bicyclo[3.3.0]oct-7-enol **154**

30ml einer 2,5M n-Butyllithium-Lösung wurden unter Schutzgas (N_2) bei $-10^\circ C$ vorsichtig mit 36,15g (0,86mol) trockenem Diethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde noch 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend tropfte man bei Raumtemperatur 40g (0,32mol) cis,cis-3,4-Epoxy-cyclooct-1-en **153** zu und kochte 48 Stunden mit Schutzgas unter Rückfluß. Danach kühlte man die Reaktionsmischung ab, goß auf 700ml Eiswasser und trennte die org. Phasen ab. Die wäßrige Phase extrahierte man 4mal mit je 100ml Ether. Die vereinigten org. Phasen wurden 4mal mit je 150ml ges. Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen, um überschüssiges Diethylamin zu entfernen. Danach wurde noch mit 100ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotavapor eingengt. Der Rückstand wurde mit einer Zinke-Apparatur im Wasserstrahlvakuum feindestilliert.

Ausbeute: 32,4g (81%)

Kp (21Torr): $95-105^\circ C$

AGC (96m OV 101, $160^\circ C$):



t(min)

%

24,5

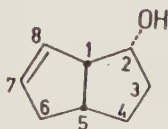
3,6



27,1

95,5

NMR (80MHz):



δ/ppm

Integral

Form

J(Hz)

Zuordnung

1,3-2,4

6H

k

2,43-2,9

2H

k

3,1-3,4

1H

m

H_1

4,25

1H

dt

6,4/5,4

H_2

5,61

1H

dq

5,4/2,2

H_7

5,90

1H

dq

5,4/2,2

H_8

IR (Film): 3600-3200, 3060, 2960, 2900, 2880, 2860, 1470, 1455, 1370, 1340, 1320, 1290, 1250, 1220, 1175, 1090, 1070, 1035, 1015, 940, 905, 885, 810, 710

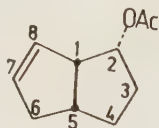
6.9.1.3. endo-2-cis-Bicyclo[3.3.0]oct-7-enyl-acetat 159

Ein Gemisch aus 18g (0,145mol) Alkohol **154**, 21g (0,2mol) Essigsäureanhydrid und 1,2g (14,5mmol) Natriumacetat wurde 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach verdünnte man mit Ether, extrahierte solange mit 5%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, bis kein CO₂ mehr entwich und trocknete über Natriumsulfat/Kaliumcarbonat. Die Lösung wurde am Rotavapor eingedunstet und nach einer gaschromatographischen Untersuchung nicht mehr weiter aufgearbeitet.

Ausbeute : 22,8g Roh (95%)

AGC (96m OV 101, 160°C) :	t(min)	%
	30,7	98,9

NMR (80MHz):



δ/ppm	Integral	Form	J(Hz)	Zuordnung
1,3-2,2	5H	m		
1,96	3H	s		CH ₃
2,66	2H	m		
3,35	1H	m		H ₁
5,01	1H	k		H ₂
5,38	1H	dd	2,2/6,2	H ₇
5,68	1H	dd	2,2/6,2	H ₈

IR (Film): 3080, 2980, 2885, 2860, 1728, 1615, 1450, 1375, 1365, 1250, 1180, 1150, 1125, 1090, 1055, 1035, 1025, 980, 940, 900, 810, 790, 714

6.9.1.4. cis-2,7-Bicyclo[3.3.0]octadien **160**

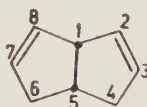
22g (0,13mol) Acetat **159** wurden unter einem Stickstoffstrom in einem 40cm langen Quarzrohr, das mit Quarzringen gefüllt war, bei 475°C pyrolysiert. Das entstandene Produkt kondensierte man direkt in eine auf -78°C abgekühlte Kühlfalle, verdünnte mit Pentan, wusch mit Wasser, dann mit 5%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, danach mit ges. NaCl-Lösung und trocknete über Natriumsulfat. Die Reaktionsmischung wurde über eine 10cm Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert. Die nach der Destillation vorhandene leichte Gelbfärbung des Produktes konnte durch Auftragen auf eine Aluminiumoxid-Säule und Eluieren mit Pentan entfernt werden.

Ausbeute : 11,2g (81,3%)

Kp. (21Torr): 45-50°C

AGC (96m OV 101, 160°C) :	t(min)	%
	15,9	96,7

NMR (80MHz):



δ /ppm	Integral	Form	J(Hz)	Zuordnung
2,04	2H	dm	15,0	H_{4x}, H_{6x}
2,55	1H	dm	7,5	H_5
2,5-3,1	2H	k		H_{4n}, H_{6n}
3,66	1H	dm	7,5	H_1
5,54	4H	m		H_2, H_3, H_7, H_8

IR (Film): 3070, 2960, 2930, 2880, 2860, 1610, 1455, 1355, 1300, 1285, 1265, 1200, 1140, 1000, 990, 980, 970, 930, 920, 910, 900, 880, 830, 795, 775, 750, 720, 700, 675

6.9.1.5. Tetracyclo[3.2.1.0^{2,4}.0^{3,6}]octan 121

Eine Lösung von 2,5g (24,3mmol) Dien **160** in 500ml trockenem Ether, der im Ultraschall-Bad entgast und anschließend mit Stickstoff gesättigt worden war, wurde 48 Stunden in einem mit Wasser gekühlten Quarzgefäß mit einer Quecksilberhochdrucklampe (150W) bestrahlt. Der Verlauf der Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt und die Reaktion als beendet betrachtet, nachdem kein weiterer Umsatz im GC zu erkennen war. Die Reaktionslösung wurde über eine 30cm Vigreux-Kolonne eingengt und der Rückstand durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt. Ausbeute: 190mg (7,6%)

AGC (127m Fdenol 1800, 70°C):

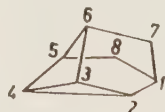


t(min)	%
17,9	13,8
20,7	31,5

PGC (4,8m Marlophen, 70°C; He):

t(min)	% (Reinheit)
48	97,3

NMR (80MHz):



δ /ppm	Integral	Form	J(Hz)
0,9	2H	br.d	9,4
1,35	2H	dd	2,0/9,4
1,68	1H	m	
1,97	2H	dt	5,4/2,0
2,32	2H	m	
2,48	1H	m	

6.10. Synthesen und Umsetzungen zu 3.8

6.10.1. Tricyclo[3.3.0.0^{3,7}]octan **164**

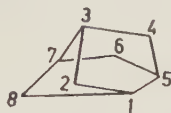
Man löste 60mg (0,56mmol) Tetracyclo[3.2.1.0^{2,4}.0^{3,6}]octan **121** in 2,5ml abs. Methanol, gab 32mg Pd/C-Katalysator hinzu und hydrierte 1 Stunde bei Normaldruck. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und die Lösung durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt.

Ausbeute: 54,4mg (90%)

AGC (96m OV 101, 160°C):	t(min)	%
	8,5	94,7

PGC (4,5m OV 101, 80°C; He):	t(min)
	52,5

NMR (80MHz):



δ /ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,32	8H	br.s	H ₂ ,H ₄ ,H ₆ ,H ₈
2,28	4H	br.s	H ₁ ,H ₃ ,H ₅ ,H ₇

IR (CDCl₃): 3010, 2990, 2960, 2890, 1450, 1365, 1315, 1250, 1230, 1190, 1050, 1020, 980, 930, 875, 825, 770, 715, 690

6.10.2. Acidolyse von Tetracyclo[3.2.1.0^{2,4}.0^{3,6}]octan **121**

50mg (0,46mmol) Kohlenwasserstoff **121** wurden in 3ml 1,0n H₂SO₄/Dioxan (30/70) gelöst und 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde Ether hinzugefügt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Entsäuern mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Trocknen über Magnesiumsulfat wurde die Lösung am Rotavapor eingeeengt. Das Produktgemisch wurde gaschromatographisch analysiert.

AGC (127m Edenol 1800, 130°C):	t(min)	%
exo-Tricyclo[3.3.0.0 ^{2,7}]octan-4-ol 81	39,0	7,3
exo-Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan-2-ol 83	42,1	68,1
exo-Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,7}]octan-2-ol 168 ?	43,2	24,1

Die Existenz des exo-Tricyclo[3.2.1.0^{3,7}]octan-2-ol konnte Aufgrund fehlender Vergleichssubstanzen nicht nachgewiesen werden. Die beiden anderen Alkohole konnten durch Vergleichssubstanzen auf verschiedenen GC-Säulen nachgewiesen werden.

6.11. Synthesen und Umsetzungen zu 3.9

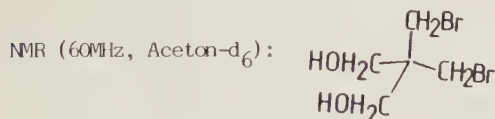
6.11.1. Versuche zur Synthese von Tricyclo[3.1.1.^{2,4}]octan 182

6.11.1.1. 2,2-Bis(bromomethyl)-1,3-propandiol 172

Eine Mischung aus 2,5l Eisessig, 25ml 48%ige HBr-Lösung und 408g (3mol) 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol **171** (Pentaerythrit) wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend tropfte man 1,36l 48%ige HBr-Lösung innerhalb 1 Stunde zu und kochte weitere 18 Stunden unter Rückfluß. Danach entfernte man überschüssige Essigsäure und HBr durch Destillation im Wasserstrahlvakuum und fügte 2l abs. Ethanol zu der Reaktionsmischung. Der durch Umesterung gebildete Essigsäureethylester wurde über eine 30cm Vigreux-Kolonne im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und man versetzte die Mischung mit 500ml Toluol. Die Lösung wurde dann am Rotavapor im Wasserstrahlvakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand zuerst aus Benzol, dann aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 439,7g (56%)

Schmp. 109-110°C (Lit./143 /: 109-110°C)



δ/ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
3,50	4H	s		CH ₂ Br
3,62	4H	d	7,5	CH ₂ OH
3,97	2H	t	7,5	OH

IR (KBr): 3600-3050, 2980, 2960, 2900, 1640, 1470, 1440, 1385, 1305, 1290, 1265, 1235, 1200, 1135, 1110, 1060, 1050, 1030, 965, 875, 840, 770, 690

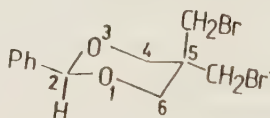
6.11.1.2. 2-Phenyl-5,5-dibromomethyl-1,3-dioxacyclohexan **173**

Eine Mischung aus 326g (1,24mol) Propandiol **172**, 140g (1,19mol) Benzaldehyd und 1,5g p-Toluolsulfonsäure wurde in 500ml Benzol gelöst und 5 Stunden mit einem Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nachdem 21,4ml Wasser abgeschieden worden waren, wurde die Reaktion beendet. Man wusch 4mal mit je 100ml ges. Natriumcarbonat-Lösung und trocknete über Kaliumcarbonat. Anschließend engte man am Rotavapor ein und kristallisierte den Rückstand aus Methanol bei -15°C um.

Ausbeute: 394g (90%)

Schmp.: 68,0-68,3°C (Lit./143/: 68,0-68,3°C)

NMR (80MHz):



δ /ppm	Integral	Form	J(Hz)	Zuordnung
2,65	2H	s		H ₈
3,84	2H	dt	12,3/1,5	H _{4n} , H _{6n}
3,97	2H	s		H ₇
4,29	2H	dt	12,3/1,5	H _{4x} , H _{6x}
5,40	1H	s		H ₂
7,43	5H	m		Phenyl

IR (KBr): 3070, 3050, 2990, 2880, 2860, 1450, 1440, 1400, 1390, 1370, 1280, 1270, 1250, 1225, 1130, 1095, 1060, 1040, 1000, 970, 950, 870, 840, 750, 700, 690, 675, 650,

6.11.1.3. 7-Phenyl-6,8-dioxaspiro[3.5]nonan-2,2-dicarbonsäure-diisooamylester **174**

Zu einer Lösung, hergestellt aus 25,3g (1,1mol) Natrium in 1l Isoamylalkohol, wurden 240g (1,5mol) Malonsäurediethylester zugetropft. Danach erhitzt man die Reaktionsmischung und destillierte über eine Vigreux-Kolonne bis zu einer Siedetemperatur von 128°C von der Mischung ab.

Anschließend kühlte man die Lösung ab, versetzte mit 176g (0,5mol) Dioxacyclohexan **173** und erhitzte für 18 Stunden unter Rückfluß. Danach destillierte man den Überschuß an Isoamylalkohol ab, kühlte wieder ab und versetzte mit 500ml Ether. Die etherische Phase wusch man 4mal mit je 50ml Wasser, trocknete über Kaliumcarbonat und engte am Rotavapor ein. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum feindestilliert.

Ausbeute: 152g (71%)

Kp. (0,4Torr): 190-208°C

Schmp. (Methanol, -30°C): 44,5-45°C (Lit./¹⁴³ /: 44,5.45°C)

NMR (80MHz):



δ /ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
0,87	6H	s		CH ₃
0,98	6H	s		CH ₃
1,45-1,75	6H	k		
2,21	2H	s		H ₃
2,79	2H	s		H ₁
3,75	2H	br.d	12,3	H _{5n} , H _{9n}
4,19	2H	br.d	12,3	H _{5x} , H _{9x}
4,21	4H	t	6,5	
5,41	1H	s		H ₇
7,42	5H	m		Phenyl

IR (KBr): 2990, 2940, 2870, 2830, 1730, 1460, 1430, 1390, 1370, 1310, 1285, 1270, 1250, 1220, 1210, 1200, 1160, 1125, 1105, 1070, 1060, 1050, 970, 915, 820, 760, 700

6.11.1.4. 7-Phenyl-6,8-dioxaspiro[3.5]nonan-2,2-dicarbonsäure **175**

Eine Lösung aus 37,4g (0,66mol) KOH in 800ml abs. Ethanol wurde mit 86,4g (0,2mol) Diisomylester **174** in 200ml abs. Ethanol versetzt und 30min unter Rückfluß erhitzt, danach kühlte man auf 0°C ab und filtrierte das Kaliumsalz ab. Das Salz wurde mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Nach dem Lösen des Salzes in 500ml Wasser, wurde mit 3N HCL angesäuert. Der voluminöse Niederschlag wurde in Ether aufgenommen, mit Benzol versetzt und die Lösung am Rotavapor eingengt. Anschließend wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 58,4g (100%)

Schmp.: 185-186°C Zers. (Lit./143 /: 185-186°C Zers.)

NMR (80MHz, Aceton-d₆):



δ/ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
2,25	2H	s		H ₃
2,75	2H	s		H ₁
3,95	2H	br.d AB (11 Hz)		H _{5n} , H _{9n}
4,13	2H	br.d AB (11 Hz)		H _{5x} , H _{9x}
5,25-5,55	2H	br.s		OH
5,45	1H	s		H ₇
7,39	5H	m		Phenyl

IR (KBr): 3600-3050, 2990, 2950, 2890, 1700, 1470, 1440, 1410, 1375, 1320, 1310, 1240, 1225, 1200, 1175, 1110, 1070, 1030, 1000, 970, 940, 910, 830, 780, 765, 705

6.11.1.5. 1,1,3,3-Cyclobutanetetracarbonsäure 176

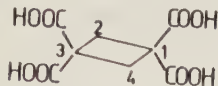
58,4g (0,2mol) Dicarbonsäure 175 und 50ml 2N Salpetersäure wurden für 5min unter Rückfluß erhitzt. Danach entfernte man die org. Phase und extrahierte die wäßrige Phase 3mal mit je 50ml Ether. Die wäßrige Phase wurde danach erhitzt um noch vorhandene Etherspuren zu entfernen und tropfte sie zu 200ml einer heißen konzentrierten Salpetersäure, dabei wurde unter heftiger Reaktion Stickstoffdioxid freigesetzt. Man erhitzte die Lösung unter Rückfluß bis zur Entfärbung und entfernte danach die überschüssige Salpetersäure am Rotavapor im Wasserstrahlvakuum. Den letzten Rest an Salpetersäure zerstörte man durch Zutropfen von 50ml Ameisensäure. Nach dem Einengen bis zur Trockene wurde in Ether aufgenommen und mit Benzol versetzt. Es fiel ein Niederschlag aus, der abge-

nutscht und aus Benzol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 43,95g (95%)

Schmp.: 205°C Zers. (Lit./143/: 205°C Zers.)

NMR (80MHz, Aceton-d₆):



δ/ppm	Integral	Form	Zuordnung
3,14	4H	s	H ₂ , H ₄
6,87-7,45	4H	br.s	OH

IR (KBr): 3600-3000, 2690, 2560, 1670, 1400, 1275, 1205, 1170, 900, 840, 790, 650

6.11.1.6. cis-1,3-Cyclobutandicarbonsäureanhydrid 177

Man decarboxylierte 43,95g (0,19mol) Tetracarbonsäure 176 durch Erhitzen auf 220°C für 15min, danach kühlte man die Schmelze ab und fügte 56g (0,71mol) Acetylchlorid hinzu. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend entfernte man den Überschuß an Acetylchlorid und entstandenes Essigsäureanhydrid im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum kurzwegdestilliert und danach aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 9,83g (43%)

Schmp.: 131-132°C (Lit./143/: 131-132°C)

NMR (80MHz):



δ/ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
2,28	2H	td	8,0/3,0	H _{2s} , H _{4s}
2,62	2H	qd	6,0/3,0	H _{2a} , H _{4a}
3,28	2H	t	6,0	H ₁ , H ₃

IR (KBr): 3020, 2990, 2950, 1770, 1450, 1315, 1300, 1280, 1260, 1220, 1180, 1075, 1000, 950, 940, 910, 900, 750, 720

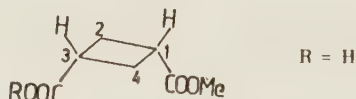
6.11.1.7. cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure-monomethylester **178**

5g (39,6mmol) Anhydrid **177** wurden mit 1,5g (46mmol) abs. Methanol 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 4,5g (72%)

Kp. (3,7Torr): 147-150°C (Lit./143/: 147-150°C (3,7Torr))

NMR (80MHz):



δ/ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
2,30-2,72	4H	k		H_2, H_4
3,11	2H	qd	6,0/2,0	H_1, H_3
3,70	3H	s		CH_3
11,61	1H	s		OH

IR (Film) : 3600-3060, 2990, 2930, 1760, 1445, 1330, 1310, 1270, 1260, 1230, 1180, 1075, 1020, 950, 930, 750, 725

6.11.1.8. cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure-dimethylester **179**

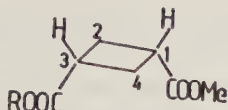
Bei der Aufarbeitung der Reaktion 6.11.1.7. konnte ebenfalls der Dimethylester **179** isoliert werden.

Ausbeute: 1,02g (15%)

Kp.(3,7Torr): 94-96°C (Lit./143/: 91-91,5°C (3Torr))

AGC (20m OV 101, 110°C):	t(min)	%
	15,1	94,7

NMR (80MHz):



R = Me

δ/ppm	Integral	Form	J (Hz)	Zuordnung
2,30-2,73	4H	k		H_2, H_4
3,09	2H	qd	6,0/2,0	H_1, H_3
3,70	6H	s		CH_3

IR (Film): 3010, 2990, 2970, 2880, 1755, 1450, 1430, 1385, 1330, 1285, 1250, 1190, 1150, 1060, 1030, 1015, 960, 910, 820, 750

6.11.1.9. Versuch der Darstellung von cis-Bi-cyclobutan-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester **180** durch Kolbe-Elektrolyse

Für die Kolbe-Elektrolyse wurde als Reaktionsgefäß ein Becherglas benutzt, in das eine Platin-Elektrode eintauchte. Die Elektrode selbst bestand aus zwei Platinnetzzyllindern, die durch einen Teflonring von einander getrennt wurden. Zur Elektrolyse löste man 1,0g (5,4mmol) Natriumsalz von **178** in 25ml Methanol und tauchte in diese Lösung die Elektrode hinein. Bei einer konstanten Stromstärke von 3-5 Ampere wurde die Reaktionslösung elektrolysiert. Sofort machte sich an den Elektroden Gasentwicklung bemerkbar und die Reaktionslösung erwärmte sich. Alle 15 Minuten wurde eine Probe gezogen und im analytischen Gaschromatographen untersucht. Dabei zeigte sich, daß zwar Produkte gebildet worden waren, aber die Ausbeute der einzelnen Substanzen lag bei 1-2%. Dies änderte sich auch nicht durch Veränderung der Reaktionsparameter wie Stromstärke, Konzentration des Eduktes und Reaktionszeit. Daraufhin wurde der Synthesversuch abgebrochen.

7. Literaturverzeichnis

1. H. Meerwein u. K. van Emster; Chem. Ber. **55**, 2500 (1922)
2. C. K. Ingold; Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca N. Y. 1953
3. R. C. Whitmore; J. Am. Chem. Soc. **54**, 3274, 3276 (1963)
Annu. Rep. Prog. Chem. (Chem. Soc. London) **1933**, 177
4. J. F. Norris; J. Am. Chem. Soc. **25**, 117 (1901)
J. F. Norris u. W. W. Sanders; J. Am. Chem. Soc. **25**, 54 (1901)
5. F. Kehrman u. F. Wentzel; Chem. Ber. **34**, 3815 (1901)
Chem. Ber. **35**, 622 (1902)
6. A. Baeyer u. V. Villinger; Chem. Ber. **35**, 1189, 3013 (1902)
7. G. A. Olah, G. K. S. Prakash u. M. Saunders; Acc. Chem. Res. **1983**, 440
8. J. D. Sargent; in "Carbonium Ions", Vol III, Wiley Interscience N. Y. S. 1099-1200
9. H. C. Brown; "The Nonclassical Ion Problem", Plenum Press, New York 1977
10. W. Kirmse; Top. Curr. Chem. **80**, 125 (1977)
11. C. A. Grob; Acc. Chem. Res. **1983**, 426
12. H. C. Brown; Acc. Chem. Res. **1983**, 432
13. C. Walling; Acc. Chem. Res. **1983**, 448
14. M. Breuer, P. v. R. Schleyer, K. Schötz, M. Kausch u. M. Schindler; Angew. Chem. **99**, 795 (1987)
15. A. Gamba, G. Morin u. M. Simionetta; Chem. Phys. Lett. **3**, 20 (1969)
16. Th. Förster; Z. Phys. Chem. **B43**, 58 (1939)
17. C. Coulson u. M. Moffitt; J. Chem. Phys. **15**, 151 (1947)
18. A. D. Walsh; Nature (London) **159**, 167, 712 (1947)
19. M. Klessinger; Elektronenstruktur org. Moleküle, Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 103
20. S. Patai u. Z. Rappoport; "The chemistry of the cyclopropylgroup Part 1" John Wiley & Sons 1987
21. H. Beyer u. W. Walter; "Lehrbuch der org. Chemie" S. Hirzel Verlag Stuttgart 1984, S. 358
22. E. M. Engler, J. Andose u. P. v. R. Schleyer; J. Am. Chem. Soc. **95**, 8005 (1973)
23. K. B. Wiberg; Angew. Chem. **98**, 312 (1986)
24. E. Osawa, K. Aigami u. Y. Inamoto; J. Org. Chem. **42**, 2621 (1977)
25. M. Saunders u. R. Jarret Yale University adapted to IBMPC and Mikrosöft Fortran by J. Gajewsky and K. Gilbert, Indiana University

26. D. Davidon u. J. Feldmann; J. Am. Chem. Soc. **66**, 488 (1944)
27. E. P. Kochler u. J. P. Conant; J. Am. Chem. Soc. **39**, 1404, 1699 (1917)
28. E. Hart u. G. Levitt; J. Org. Chem. **24**, 1261, (1959)
29. K. Fukui; Acc. Chem. Res. **4**, 57 (1971)
30. M. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen u. J. Rosenfeld; Acc. Chem. Res. **6**, 53 (1973)
31. C. H. DePuy; Top. Curr. Chem. **40**, 73 (1973)
32. P. C. Hariharan, L. Randon, J. A. Pople u. P. v. R. Schleyer; J. Am. Chem. Soc. **96**, 599 (1974)
33. L. Randon, J. A. Pople, V. Buss u. P. v. R. Schleyer; J. Am. Chem. Soc. **93**, 1813 (1971); **94**, 2027 (1972)
34. P. C. Hariharan u. J. A. Pople; Theor. Chim. Acta. **28**, 213 (1973)
35. H. Lischka u. H.-J. Köhler; J. Am. Chem. Soc. **100**, 5297 (1978)
36. N. Bodor u. M. J. S. Dewar; J. Am. Chem. Soc. **93**, 6686 (1971)
37. N. Bodor, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo; J. Am. Chem. Soc. **94**, 5303 (1972)
38. P. K. Bischof u. M. J. S. Dewar; J. Am. Chem. Soc. **97**, 2278 (1975)
39. S. L. Chong u. J. L. Franklin; J. Am. Chem. Soc. **94**, 6347 (1972)
40. P. P. Dymiski, R. H. Prinstein, P. F. Beute u. F. W. McLafferty; J. Am. Chem. Soc. **98**, 6834 (1976)
41. M. Attina, F. Cacace u. P. Giacomello; J. Am. Chem. Soc. **102**, 4768 (1980)
42. J. Streu; Diplomarbeit, Ruhruniversität Bochum 1981
43. J. Streu; Dissertation, Ruhruniversität Bochum 1984
44. G. A. Olah, A. Conmeyras u. C. Y. Liu; J. Am. Chem. Soc. **90**, 3882 (1968)
F. R. Jensen u. B. A. Beck; Tetrahedron Lett. **1966**, 4287
45. P. K. Freeman, T. D. Ziebarth u. V. N. R. M. Rao; J. Org. Chem. **38**, 3823 (1973)
46. J. Hatem, J. P. Zahra u. B. Waegell; Tetrahedron **39**, 2175 (1983)
47. P. K. Freeman u. T. D. Ziebarth; J. Org. Chem. **38**, 3635 (1973)
48. C. W. Jefford u. V. d. Los Heros; Tetrahedron Lett. **1980**, 913
49. C. W. Jefford u. V. d. Los Heros; Bull. Soc. Chim. Belg. **88**, 669 (1979)
50. P. M. Kwantes u. G. Klumpp; Tetrahedron Lett. **1976**, 707
51. A. R. Brember, A. A. Gorman u. J. B. Sheridan; Tetrahedron Lett. **1973**, 481
52. B. Goer; Dissertation, Ruhruniversität Bochum 1987
53. R. T. LaLonde u. J. J. Batelka; Tetrahedron Lett. **1964**, 445
54. J. Newham; Chem. Reviews **63**, 123 (1963)
55. H. Musso, K. Naumann u. K. Grychtol; Chem. Ber. **100**, 3614 (1967)
56. K. Grychtol, H. Musso u. J. F. M. Oth; Chem. Ber. **105**, 1798 (1972)

57. T.-K. Yin, J. G. Lee u. W. T. Borden; *J. Org. Chem.* **50**, 531 (1984)
58. E. W. Della u. P. E. Pigou; *Aust. J. Chem.* **36**, 2261 (1983)
59. T. Gibson; *J. Org. Chem.* **37**, 700 (1972)
60. K. C. Nicolaou, R. L. Magolda u. D. A. Claremon; *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1404 (1980)
61. C. D. Gutsche u. D. Redmore; "Carbocyclic Ring Expansion Reactions" Academic Press, N. Y. 1968, 81 - 99
62. F. Duboudin, Ph. Cazeau, F. Moulines u. O. Laporte; *Synth. Comm.* **1982**, 212
63. M. S. Newman u. Y. T. Yu; *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 507 (1952)
64. W. Adam, N. Carballeira u. W. D. Gillaspey; *Tetrahedron Lett.* **24**, 5473 (1983)
65. W. C. Agosta u. S. Wolff; *J. Org. Chem.* **45**, 3139 (1980)
66. F. T. Bond, H. L. Jones u. L. Scerbo; *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4685
67. V. Zellmer; Dissertation, Ruhruniversität Bochum 1984
68. J. C. Hwa, H. Sims; *Org. Synth. Coll. Vol 5*, 608
69. J. Meinwald u. R. A. Chapman; *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3218 (1968)
70. P. A. S. Smith u. D. R. Baer; *Org. React.* **11**, 157 (1960)
71. L. N. Ferguson u. D. R. Paulson; "Highlights of Alicyclic Chemistry" Part 2, Ch. 3 (Franklin Publishing Co.: New Jersey 1977)
72. D. J. Cram u. R. C. Helgeson; *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3515 (1966)
73. W. E. Parham u. L. J. Czuba; *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4030 (1968)
74. R. G. Carlson u. N. S. Behn; *J. Org. Chem.* **33**, 2069 (1968)
75. D. A. Evans, G. L. Carroll u. L. K. Truesdale; *J. Org. Chem.* **39**, 914 (1974)
76. R. W. Thies u. E. P. Seitz; *J. Org. Chem.* **43**, 1050 (1978)
77. O. LaPorte; *Synthesis* **1982**, 212
78. U. Hertenstein, S. Hünig, H. Reichelt u. R. Schaller; *Chem. Ber.* **115**, 278 (1982)
79. S. Winstein; *J. Org. Chem.* **38**, 3823 (1973)
80. K. Grychtol, H. Musso u. J. F. M. Oth; *Chem. Ber.* **105**, 1798 (1972)
81. W. Kirmse, R. Siegfried u. H.-J. Wroblowsky; *Chem. Ber.* **116**, 1880 (1983)
82. H. Musso, K. Naumann u. K. Grychtol; *Chem. Ber.* **100**, 3614 (1967)
83. P. Brun, J. Casanova, J. Hatem, J. P. Zahra u. B. Wacgell; *Org. Magn. Resonance* **12**, 537 (1979)
84. W. Kirmse u. B. Graf v. Wedel; *Ann. Chem.* **666**, 1 (1963)
85. M. Makosza u. M. Wawrzyniewicz; *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4659
86. M. Makosza u. M. Fedorynski; *Synth. Comm.* **3**, 305 (1973)
87. E. V. Dehmow u. J. Schönefeld; *Ann. Chem.* **744**, 42 (1971)
88. M. Christl, C. Herzog u. R. Nusser; *Chem. Ber.* **119**, 10, 3059 (1986)

89. D. Mönch; Dissertation, Ruhruniversität Bochum 1986
90. W. Kirmse; *Angew. Chem.* **77**, 1 (1965)
91. L. Xu, F. Tao u. T. Yu; *Tetrahedron Lett.* **1985**, 4231
92. T. Ando, T. Muranaka u. T. Ishihara; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 3227 (1981)
93. J. Hatem u. B. Waegell; *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2069
94. J. Baretta, C. W. Jefford u. B. Waegell; *Bull. Chim. Soc. France* **11**, 3985 (1970)
95. W. R. Moore, H. R. Ward u. R. F. Merritt; *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2019 (1961)
96. M. Makosza u. M. Fedorynski; *Synth. Commun.* **1973**, 305
97. G. W. Klumpp u. P. M. Kwantes; *Tetrahedron Lett.* **1981**, 831
98. C. W. Jefford, J-C. F. Gehret u. V. de Los Heros; *Bull. Soc. Chim. Belg.* **88**, 673 (1979)
99. A. J. Birch u. H. Smith; *Quart. Rev.* **12**, 17 (1958)
100. P. G. Gassman u. J. L. Marshall; *Org. Synth.* **48**, 68 (1968)
101. A. P. Krapcho u. A. A. Bothner-By; *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3658 (1959)
102. R. R. Sauers u. A. Shurpik; *J. Org. Chem.* **33**, 799 (1968)
103. M. Geisel, C. A. Grob, W. Santi u. W. Tschudi; *Helv. Chim. Acta.* **56** 1046 (1973)
104. R. Srinivasan, J. A. Ors, K-H. Brown, T. Baum, L. S. White u. A. R. Rossi; *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5297 (1980)
105. J. Gasteiger u. O. Dammer; *Tetrahedron* **34**, 2935 (1978)
106. N. Bodor, M. J. S. Dewar u. S. D. Worley; *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 19 (1970)
107. S. A. Monti u. S-S. Yuan; *J. Org. Chem.* **36**, 3350 (1971)
108. M. R. Smith u. J. M. Harris; *J. Org. Chem.* **43**, 3588 (1978)
109. R. R. Sauers, C. A. Weston u. B. J. Deutz; *J. Org. Chem.* **45**, 2813 (1980)
110. R. Stober u. H. Musso; *Angew. Chem.* **89**, 430 (1977)
111. R. R. Sauers, R. A. Parent u. S. B. Danile; *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2257 (1966)
112. R. R. Sauers u. R. A. Parent; *J. Org. Chem.* **28**, 605 (1963)
113. R. R. Sauers, K. W. Kelly u. B. R. Sickles; *J. Org. Chem.* **37**, 537 (1972)
114. P. K. Freeman, D. M. Balls u. D. J. Brown; *J. Org. Chem.* **33**, 2211 (1968)
115. C. W. Jefford, J. Gunsher, D. T. Hill, P. Brun, J. Legras u. B. Waegell; *Org. Synth.* **51**, 60 (1971)
116. Fieser u. Fieser's "Reagenz for Org. Synthesis" Wiley-Interscience, N. Y. **1**, 57; **3**, 22; **4**, 37; **5**, 39; **8**, 41; **10**, 40
117. W. Kirmse, H. D. von Scholz u. H. Arnold; *J. Liebigs Ann. Chem.* **711**, 22 (1968)
118. L. Friedman u. H. Shechter; *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5512 (1959)
119. W. Kirmse u. W. von E. Doering; *Tetrahedron* **11**, 266 (1960)

120. E. Taeger u. C. Fiedler; J. Liebigs Ann. Chem. **696**, 42 (1966)
121. A. M. Mansoor u. I. D.-R. Stevens; Tetrahedron Lett. **1966**, 1733
122. L. Friedman u. J. G. Berger; J. Am. Chem. Soc. **83**, 492, 500 (1961)
123. N. A. LeBel u. R. J. Maxwell; J. Am. Chem. Soc. **91**, 2307 (1969)
124. H. F. Schäfer; Acc. Chem. Res. **1979**, 288
125. J. Bredt; J. Liebigs Ann. Chem. **437**, 1 (1924)
126. R. Keese; Angew. Chem. **87**, 576 (1975)
127. K. J. Shea; Tetrahedron **36**, 1683 (1980)
128. Übersicht: W. Kirmse; "Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge", Verlag Chemie Weinheim 1969
129. R. B. Woodward u. R. Hoffmann; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969)
130. A. C. Cope, M. Brown u. H. H. Lee; J. Am. Chem. Soc. **80**, 2855 (1958)
131. V. Prelog; Angew. Chem. **70**, 145 (1958)
132. R. Huisgen; Angew. Chem. **69**, 341 (1957)
133. E. S. Gould; "Mechanismus und Struktur in der org. Chemie" Verlag Chemie Weinheim 1962, S. 724
134. A. C. Cope, R. S. Bly, M. M. Martin u. R. C. Peterson; J. Am. Chem. Soc. **87**, 3111, 3119 (1965)
135. W. R. Roth. J. Liebigs Ann. Chem. **671**, 25 (1964)
136. P. K. Freeman u. K. B. Desai; J. Org. Chem. **36**, 1554 (1971)
137. P. K. Freeman, R. B. Kinnel u. T. D. Ziebarth; Tetrahedron Lett. **1970**, 1059
138. P. K. Freeman, V. N. M. Rao u. G. E. Bigam; Chem. Commun. **1965**, 511
139. R. R. Sauers, W. Schinski u. M. M. Mason; Tetrahedron Lett. **1969**, 79
140. R. R. Sauers u. K. W. Kelly; J. Org. Chem. **35**, 3286 (1970)
141. O. W. Webster u. L. H. Sommer; J. Org. Chem. **29**, 3103 (1964)
142. B. R. Vogt, J. R. Suter u. J. R. E. Hoover; Tetrahedron Lett. **1968**, 1609
143. N. L. Allinger u. L. A. Tushaus; J. Org. Chem. **30**, 1945 (1965)
144. J. Cason; "Org. Syntheses" Coll. Vol. III, John Wiley & Sons Inc. N. Y. 1955, S. 169
145. H. Kolbe; J. Liebigs Ann. Chem. **69**, 17 (1849)
146. J. Keating u. P. S. Skell; J. Am. Chem. Soc. **91**, 695 (1969)
147. L. Eberson; Elektrochimica Acta **12**, 1473 (1967)
148. A. K. Vijh u. B. E. Conway; Z. Anal. Chem. **224**, 160 (1966)
149. C. W. Jefford u. Mitarb.; Tetrahedron Lett. **1983**, 181
150. C. Herzog, R. Lang, D. Brückner, P. Kemmer u. M. Christl; Chem. Ber. **119**, 3027 (1986)

Danksagungen

Herrn Dr. R. Siegfried danke ich sowohl für die stets gewährte Hilfsbereitschaft als auch für zahlreiche Diskussionsbeiträge und die Unterstützung bei HPLC- und LPLC-Trennungen.

Den Herren Dr. F. Scheidt und H. Raskopf danke ich für wertvolle Hilfe bei gaschromatographischen Problemen.

Herrn Dr. W. Dietrich, Frau I. Dröge, Frau L. Hermsdorf, Herrn M. Gartmann, Herrn H.-J. Hartmann und Herrn R. Döring danke ich für die Aufnahme von NMR-Spektren.

Herrn Dr. D. Müller und seinen Mitarbeiterinnen danke ich für die Aufnahme von Massenspektren.

Frau. G. Diehr danke ich für die Hilfe bei der Reinigung der Laborgeräte.

Zuletzt danke ich allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls, die mich in irgendeiner Form unterstützten und zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beitrugen.

LEBENS LAUF

Name: Dirk Lamm

Geboren: 22. Juli 1957 in Hagen

Eltern: Karl-Heinz und Erika Lamm, geb. Gottmann

Familienstand: geschieden

Schul Ausbildung: April 1964 - Februar 1965
Grundschule Lützowstr. in Hagen
Februar 1965 - Juli 1968
Gemeinschaftsgrundschule Eickertstr. in Hagen
August 1968 - Mai 1978
Theodor-Heuss Gymnasium in Hagen
Abitur: 12.06.1978

Bundeswehr: 03.07 1978 - 13.07.1978

Studium: Universität Dortmund
Immatrikulation: 15.10.1978
Vordiplom: 20.10.1980
Diplom: 22.12.1984

stud. Hilfskraft: Juli 1984 - Dezember 1984
Universität Dortmund
wiss. Hilfskraft: März 1985 - Februar 1988
Ruhruniversität Bochum

